

*Handwritten signature*

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 14 JUL 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 24 617.3

**Anmeldetag:**

4. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:**

H.C. Stark GmbH, Goslar/DE

**Bezeichnung:**

Phosphoreszierende konjugierte Polymere und deren  
Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen

**IPC:**

C 09 K 11/06

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 3. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Handwritten signature: Faust*

**Faust**

**Phosphoreszierende konjugierte Polymere und deren Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen**

5 Die Erfindung betrifft phosphoreszierende konjugierte Polymere, die die Eigenschaft der Elektrophosphoreszenz zeigen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen.

10 Elektrisch leitfähige organische sowie polymere Materialien finden vermehrt Einsatz in optoelektronischen Anwendungen, wie z.B. Leuchtdioden (LEDs = light emitting diodes), Solarzellen, Laser-Dioden und Feldeffekttransistoren.

15 Neben Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen (Tang et al., *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913), wurden Polymere, wie z.B. Poly-(*p*-phenylene) (PPP), Poly-(*p*-phenylenvinylene) (PPV) und Poly-2,7-(fluorene) (PF) in elektrolumineszierenden Anordnungen beschrieben (z.B. A. Kraft et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 402).

20 Die Lichtemission in organischen Leuchtdioden erfolgt normalerweise bevorzugt durch Fluoreszenzprozesse. Die Elektrolumineszenz (EL)-Quanteneffizienz einer Anordnung mit einem fluoreszierenden Emitter ist allerdings durch das geringe theoretische Verhältnis von Singulett- (25 %) zu Triplett-Excitonen (75 %), die durch Elektron-Loch Rekombination gebildet werden, limitiert, da die Lichtemission nur aus angeregten Singulettzuständen erfolgt. Der Vorteil von phosphoreszierenden  
25 Emittern ist, dass sowohl die Singulett- als auch die Triplettzustände zur Lichtemission beitragen, d.h. die interne Quanteneffizienz kann bis zu 100 % erreichen, da alle Excitonen zur Lichtemission genutzt werden können.

30 Die organischen Elektrolumineszenz (EL)-Anordnungen enthalten in der Regel neben der Licht-emittierenden Schicht eine oder mehrere Schichten aus organischen

Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

- 1      Träger, Substrat
- 5      2      Basiselektrode
- 3      Löcher-injizierende Schicht
- 4      Löcher-transportierende Schicht
- 5      Licht-emittierende Schicht
- 6      Elektronen-transportierende Schicht
- 10    7      Elektronen-injizierende Schicht
- 8      Topelektrode
- 9      Kontakte
- 10    10     Umhüllung, Verkapselung.

- 15      Die Schichten 1 bis 10 stellen die elektrolumineszierende Anordnung dar.  
Die Schichten 3 bis 7 stellen das elektrolumineszierende Element dar.

20      Dieser Aufbau beschreibt den allgemeinsten Fall und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so dass eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der Emission von Licht - erfüllt.

25      Der Aufbau von Mehrschichtsystemen in LEDs kann durch Aufdampfverfahren (engl.: „Chemical Vapour deposition“, CVD), bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden, oder durch Gießverfahren erfolgen. Die Aufdampfverfahren werden in Verbindung mit der Lochmaskentechnik zur Fabrikation von strukturierten LEDs benutzt, die als Emmitter organische Moleküle benutzen.

30      Gießverfahren sind aufgrund der höheren Prozessgeschwindigkeiten und der geringeren Menge an produziertem Ausschussmaterial und der damit verbundenen Kostenersparnis generell bevorzugt. Der Drucktechnik, insbesondere der Tintenstrahl-

technik, zum Strukturieren von polymeren Emittern wird momentan große Aufmerksamkeit gewidmet (Yang et al. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72 (21), 2660; WO 99/54936).

5 Um die Effizienz der elektrolumineszierenden Anordnungen zu erhöhen wurde der Einbau von phosphoreszierenden Dotierstoffen in organische LEDs vorgeschlagen. Für die Verwendung des grün phosphoreszierenden Bis(2-phenylpyridin)iridium(III)-acetylacetonat  $[(ppy)_2Ir(acac)]$  Komplexes als Dotierstoff in EL-Anordnungen wurden externe EL-Effizienzen von 19 % bestimmt (C. Adachi et al., *J. Appl. Phys.*  
10 **2001**, 90, 5048).

Bislang wurden hauptsächlich elektrolumineszierende Anordnungen mit phosphoreszierenden Dotierstoffen („small molecules“) beschrieben. Im Allgemeinen wird ein bei Raumtemperatur phosphoreszierender Metallkomplex (z.B. über Kohlenstoff-Stickstoff cyclometallierter Iridium(III) Komplex bzw. Platin(II) Komplex)  
15 durch Vakuum-Verdampfungsprozesse in einer organischen molekularen oder polymeren Matrix statistisch verteilt. Ferner kann die Dotierung durch gemeinsames Lösen von Dotierstoff und organischer Matrix in einem Lösungsmittel und anschließender Applikation durch ein Gießverfahren erfolgen (z.B. S. Lamansky, *Organic Electronics* **2001**, 2, 53).  
20

Kürzlich wurden lösliche niedermolekulare Iridium-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Fluorenyl-Pyridin bzw. Fluorenyl-Phenylpyridinliganden synthetisiert, die zwar einer Applikation aus Lösung zugänglich sind, jedoch nur sehr geringe EL-Effizienzen von 0,1 % in EL-Anordnungen aufweisen (J. C. Ostrowski et al., *Chem. Commun.* **2002**, 784-785).  
25

Die Nachteile der niedermolekularen phosphoreszierenden Emittermaterialien in EL-Anordnungen sind Löschprozesse im allgemeinen und im besonderen das Absinken  
30 der Leuchteffizienz bei höheren Spannungsdichten, was durch eine Sättigung der emittierenden Zentren aufgrund von langen Phosphoreszenzlebensdauern und/oder

durch Migrationsprozesse der Dotierstoffe verursacht wird (M.A. Baldo et al. *Pure Appl. Chem.* 1999, 71 (11), 2095).

5 Kürzlich wurde über die direkte kovalente Anknüpfung von phosphoreszierenden Metallkomplexen an Polymere berichtet. US 0015432 A1 beschreibt Iridium-Metallkomplexe, die über Diaza- (Bipyridyl) Liganden an das konjugierte Polymer-backbone komplexiert sind. Die beschriebenen Polymere sind geladen und von Gegenionen umgeben (Polyelektrolyte), wodurch eine Migration im elektrischen Feld stattfinden kann, die sich nachteilig auf die Stabilität der Anordnungen aus-  
10 wirkt. Die Lichtemission dieser Polymere ist allerdings auf den orangefarbenen bzw. roten Spektralbereich eingeschränkt. EP 1 138 746 A1 beschreibt verzweigte konjugierte beziehungsweise teilkonjugierte Polymere, die einen phosphoreszierenden Metallkomplex enthalten können, wobei sich nachteilig auswirkt, dass bedingt durch die Wahl der Monomeren eine Unterbrechung der Konjugation und folglich  
15 eine unerwünschte Verkürzung der Konjugationslänge herbei geführt wird, was eine Verschlechterung des Transports der Ladungsträger durch die Schichten bewirkt. Weiterhin können bedingt durch den Einsatz von Iridium-Monomeren-Gemischen keine definiert zusammengesetzten Polymeren hergestellt werden, was ebenfalls von Nachteil für den Ladungsträgertransport durch die Schichten ist. WO 01/96454 A1  
20 beschreibt Polymer-Matrizes auf Basis aromatischer Wiederholeinheiten, die einen lumineszierenden Metallkomplex enthalten können.

Für die Herstellung polymerer LEDs mit hohen Lichtausbeuten, besteht ein großer Bedarf an effizienten elektrophosphoreszierenden Polymer-Emittermaterialien, die  
25 durch einfache und kostengünstige Gieß- oder Druckverfahren verarbeitet werden können und im OLED Device zu hohen externen Quanteneffizienzen und hoher Lebensdauer führen (OLED = organic light emitting diode).

Die Aufgabe bestand daher darin verbesserte phosphoreszierende Polymere bereitzu-  
30 stellen, die sich für die Verwendung als Emittermaterialien beispielsweise in oben genannten LED's eignen und einer Applikation aus Lösung zugänglich sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit phosphoreszierende Polymere, die konjugiert und neutral sind und wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex kovalent gebunden enthalten.

5

Dabei bedeutet konjugiert im Sinne der Erfindung, dass die Hauptkette der Polymere entweder vollständig konjugiert oder teilweise konjugiert sein kann. Vorteilhaft für einen guten Ladungsträgertransport ist eine große Konjugationslänge in der Hauptkette, weshalb Polymere mit einer solchen Konjugationslänge, insbesondere Polymere mit vollständig konjugierter Hauptkette, bevorzugt sind.

10

Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere sind vorzugsweise unverzweigt, was im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sie teilweise lediglich kurze Seitenketten enthalten können, welche der kovalenten Anknüpfung der phosphoreszierenden Metallkomplexe dienen, jedoch keine Wachstumsstellen des Polymers und somit keine Verzweigungen sind.

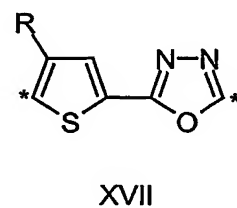
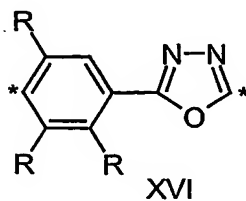
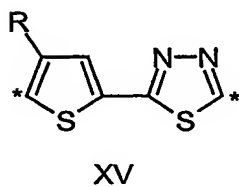
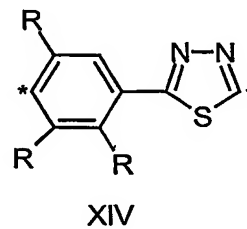
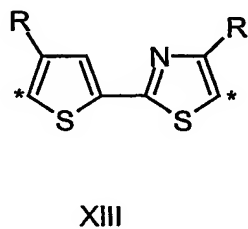
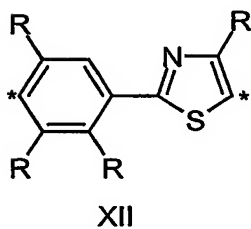
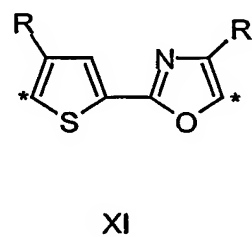
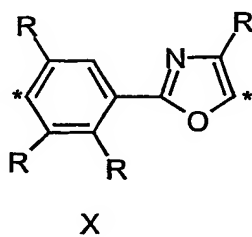
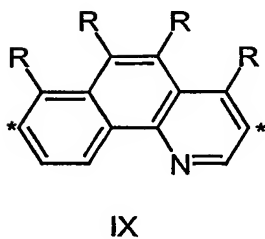
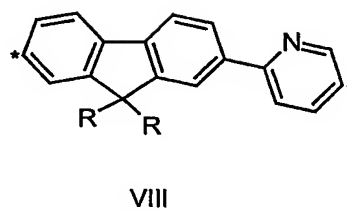
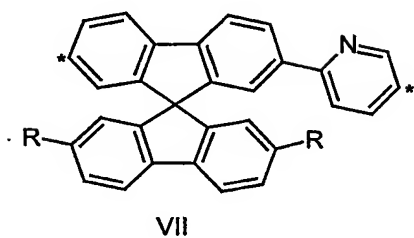
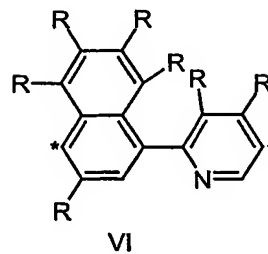
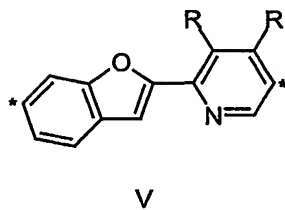
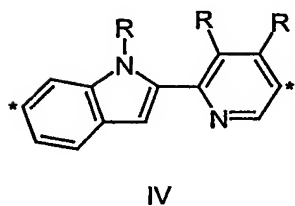
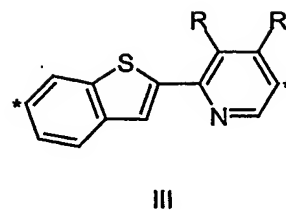
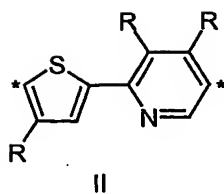
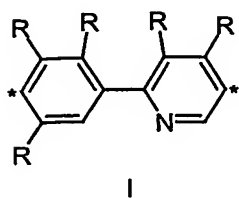
15

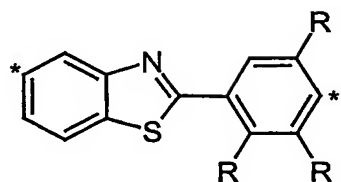
Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere zeigen Elektrophosphoreszenz, d.h. phosphoreszieren - beispielsweise im OLED - durch elektrische Anregung. Sie können aber außerdem optisch zur Phosphoreszenz angeregt werden.

20

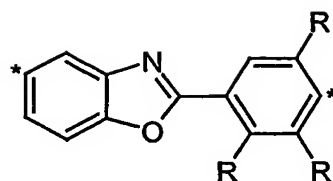
Bevorzugt sind dies phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex über wenigstens einen Liganden  $L^1$  kovalent gebunden enthalten, wobei der Ligand  $L^1$  für Einheiten der Formeln I bis XXIX steht,

25

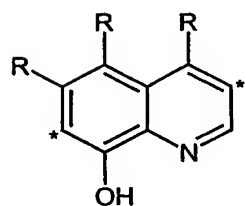




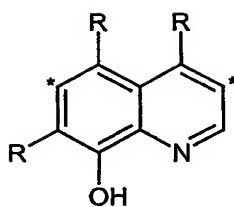
XVIII



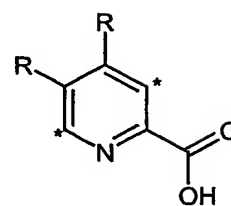
XIX



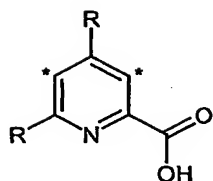
XX



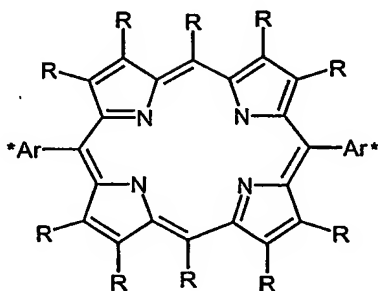
XXI



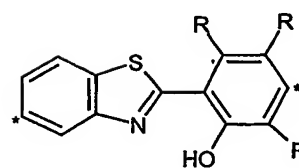
XXII



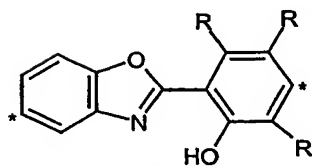
XXIII



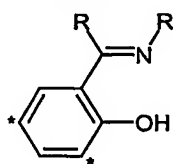
XXIV



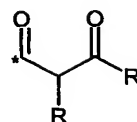
XXV



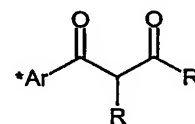
XXVI



XXVII



XXVIII



XXIX

5

R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF<sub>3</sub>, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und

10

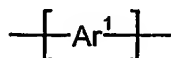


Ar für gegebenenfalls substituierte Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen und Fluorenylen Einheiten steht.

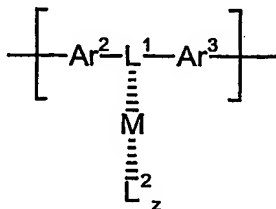
5  $L^1$  kann in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren entweder Bestandteil der konjugierten Hauptkette sein, direkt kovalent als eine der oben genannten Seitenketten an die Hauptkette gebunden sein, über ein Bindeglied, im Folgenden Spacer genannt, kovalent an die Hauptkette gebunden sein oder Bestandteil der Endgruppen des Polymeren sein.

10 Bei Koordination an das Metallzentrum kann aus den oben aufgeführten Ligandeneinheiten  $L^1$  an den entsprechenden Koordinationstellen gegebenenfalls die Abspaltung von H erfolgen, so dass dann  $L^1$  in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren die oben aufgeführte Struktur ohne diese gegebenenfalls abgespaltenen H-Atome beschreibt. Dies kann insbesondere bei Koordination über Kohlenstoff-Koordinationsstellen und Sauerstoff-Koordinationsstellen  
15 aus ursprünglichen Hydroxygruppen der Fall sein. Das gleiche gilt für die Liganden  $L^2$  bzw. L, welche erst im Folgenden erwähnt werden.

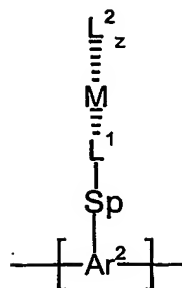
20 Besonders bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-I oder A und B-II enthalten oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzen,



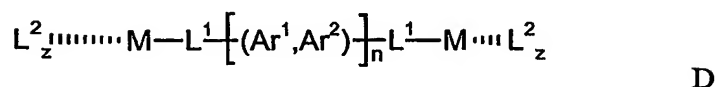
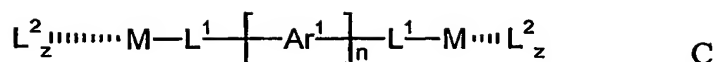
A



B-I



B-II



wobei

- 10  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  und  $Ar^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für gegebenenfalls  $C_1$ - $C_{30}$ -alkylsubstituierte  $C_5$ - $C_{20}$ -Aryleinheiten und/oder gegebenenfalls  $C_1$ - $C_{30}$ -alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen,

15

$L^1$  und  $L^2$  gleich oder verschieden sind und

- 20  $L^1$  eine der oben genannten Bedeutungen hat, wobei im Falle von Strukturen B-II, C und D eine der beiden Verknüpfungspositionen durch H, F,  $CF_3$ , eine lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls  $C_1$ - $C_{30}$ -alkylsubstituierte  $C_5$ - $C_{20}$ -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls  $C_1$ - $C_{30}$ -alkylsubstituierte Hetero-

aryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel abgesättigt ist, und

5  $L^2$  unabhängig von  $L^1$  eine der oben für  $L^1$  genannten Bedeutungen hat, wobei  
beide Verknüfungspositionen unabhängig voneinander durch H, F,  $CF_3$ , eine  
lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte  $C_1$ -  
 $C_{22}$ -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls  $C_1$ - $C_{30}$ -alkylsubstituierte  $C_5$ - $C_{20}$ -  
Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls  $C_1$ - $C_{30}$ -alkylsubstituierte Hetero-  
10 aryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus  
der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel abgesättigt sind und unter  
Verknüfungspositionen die in den Formeln I bis XXIX mit \* gekenn-  
zeichneten Positionen zu verstehen sind,

15 die Liganden  $L^1$  und  $L^2$  das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Gallium(III) steht,

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000,

20 z für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und

Sp ein Spacer ist, insbesondere eine lineare oder verzweigte  $C_2$ - $C_{15}$ -Alkylen-  
einheit oder eine  $C_2$ - $C_{15}$ -Heteroalkyleneinheit mit 1 bis 3 Kettenheteroatomen  
aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, eine  $C_5$ - $C_{20}$ -Arylenein-  
25 heit und/oder eine Heteroaryleneinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis  
3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ist  
oder eine  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylencarbonsäure- oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylendicarbonsäure  
oder eine  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylencarbonsäureamid- oder eine  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylendi-  
carbonsäureamideinheit.

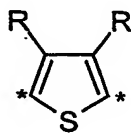
30

Dabei ist die allgemeine Formel D im Sinne der Erfindung so zu verstehen, dass  $Ar^1$  und  $Ar^2$  verschieden sind und eine Copolymerkette bilden, welche alternierend, blockartig oder statistisch verteilt Wiederholungseinheiten  $-Ar^1-$  und  $-Ar^2-$  enthält, wobei die Copolymerkette die Wiederholungseinheit  $-Ar^1-$  zu einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 99,9 % und die Wiederholungseinheit  $-Ar^2-$  zu einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 99,9 % enthalten kann mit der Maßgabe, dass beide Anteile addiert 100 % ergeben. Die Gesamtanzahl aller Wiederholungseinheiten  $-Ar^1-$  und  $-Ar^2-$  im Polymeren ist n.

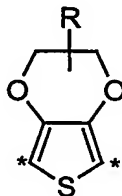
Besonders bevorzugt Gegenstand der Erfindung sind weiterhin phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-I oder A und B-II enthalten oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzen,

wobei

$Ar^1$ ,  $Ar^2$  und  $Ar^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Thiopheneinheiten der Formel XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV und/oder Heterocyclen der Formeln XXXV bis XXXXXIV stehen, wobei

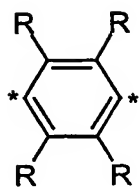


XXX

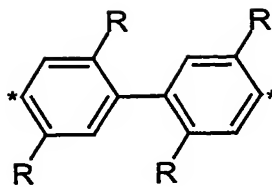


XXXI

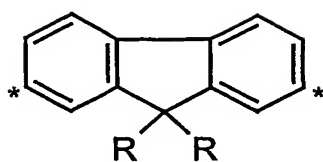
- 12 -



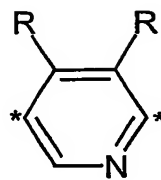
XXXII



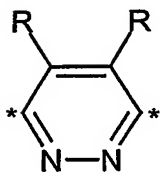
XXXIII



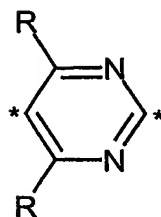
XXXIV



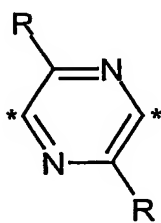
XXXV



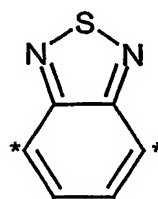
XXXVI



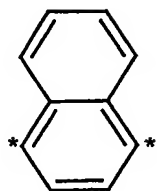
XXXVII



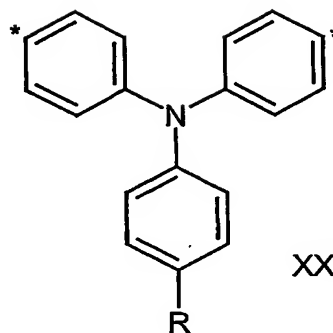
XXXVIII



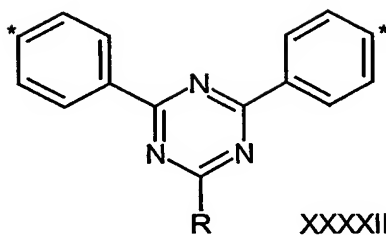
XXXIX



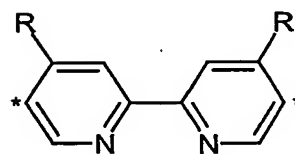
XXXX



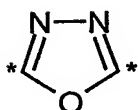
XXXXI



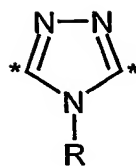
XXXXII



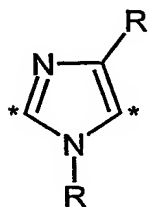
XXXXIII



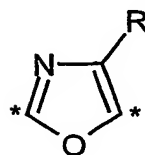
XXXXIV



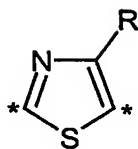
XXXXV



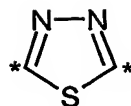
XXXXVI



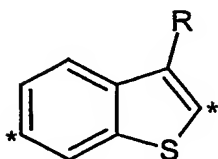
XXXXVII



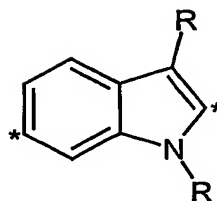
XXXXVIII



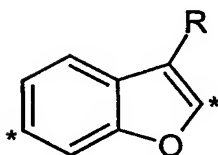
XXXXIX



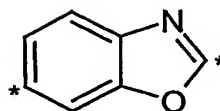
XXXXX



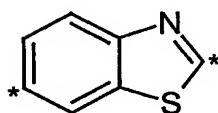
XXXXXI



XXXXXII



XXXXXIII



XXXXXIV

5

R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF<sub>3</sub>, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und

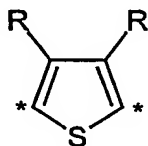
10

$L^1$  und  $L^2$  gleich oder verschieden sind und die oben genannten Bedeutungen haben und M, n, z und Sp die oben genannten Bedeutungen haben.

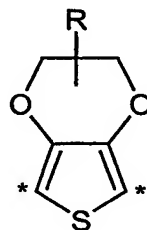
Besonders bevorzugt sind dies phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-I oder A und B-II enthalten oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzen,

wobei

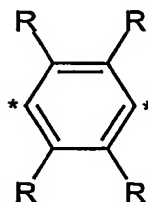
$Ar^1$ ,  $Ar^2$  und  $Ar^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Thiopheneinheiten der Formel XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV stehen,



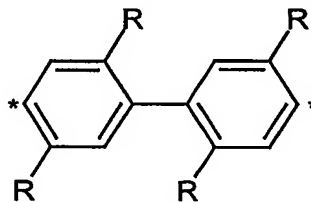
XXX



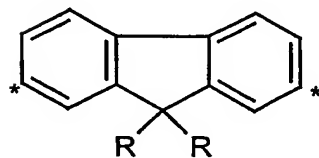
XXXI



XXXII



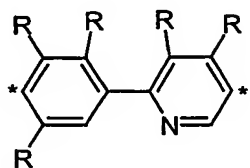
XXXIII



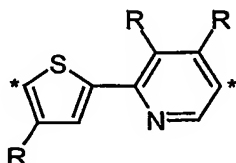
XXXIV



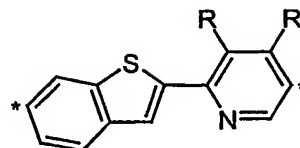
$L^1$  und  $L^2$  Einheiten ausgewählt aus den Formeln I, II, III, VIII, XVIII, XX, XXI, XXIV, XXVII, XXVIII und XXIX sind und



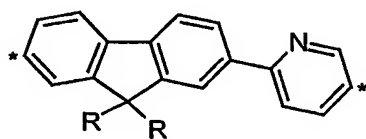
I



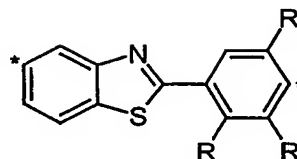
II



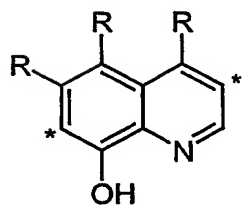
III



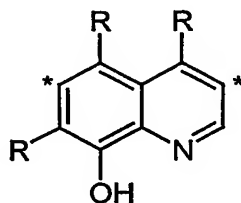
VIII



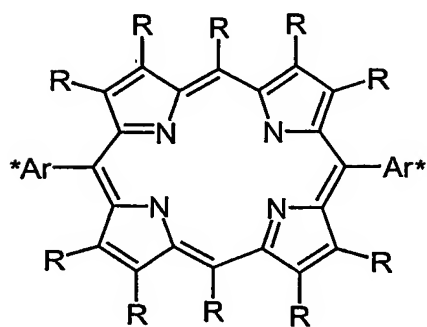
XVIII



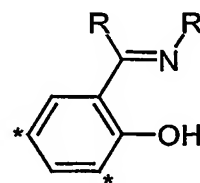
XX



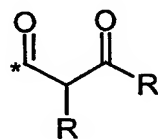
XXI



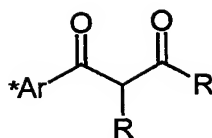
XXIV



XXVII



XXVIII



XXIX

R eine der oben genannten Bedeutungen hat,

5 M für Osmium(II), Iridium(III) und Platin(II) steht,

n für eine ganze Zahl von 5 bis 500,

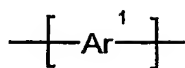
z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

10

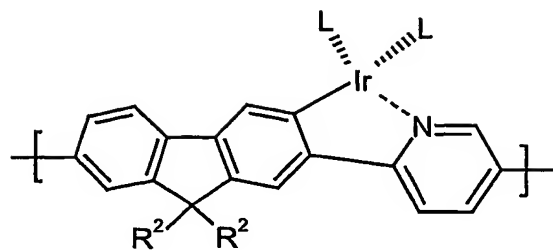
Sp für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylenoxy- oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylencarbonsäure oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylendicarbonsäure steht.

15

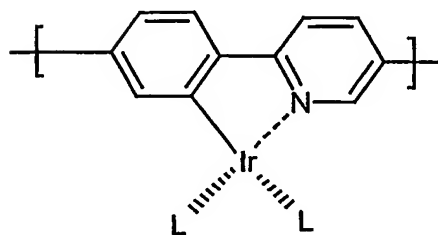
Ganz besonders bevorzugt sind dies phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wiederkehrende Einheiten ausgewählt aus den folgenden allgemeinen Formeln A und B-I-1 bis B-I-5 oder A und B-II-1 bis B-II-4 enthalten oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C-1 und C-2 besitzen,



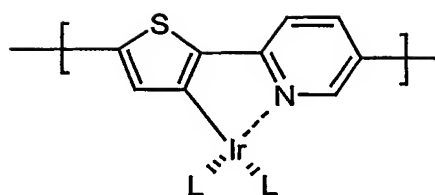
A



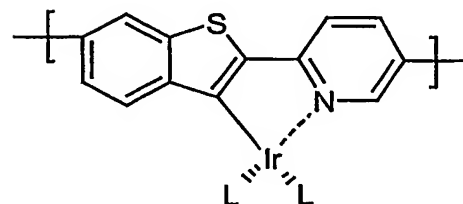
B-I-1



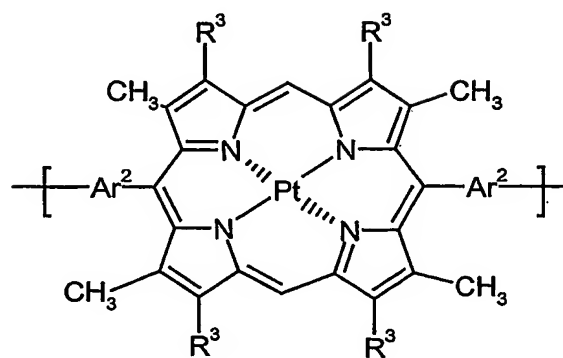
B-I-2



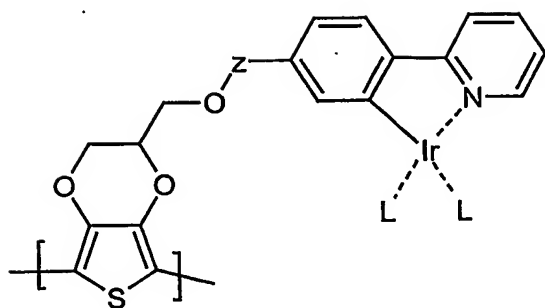
B-I-3



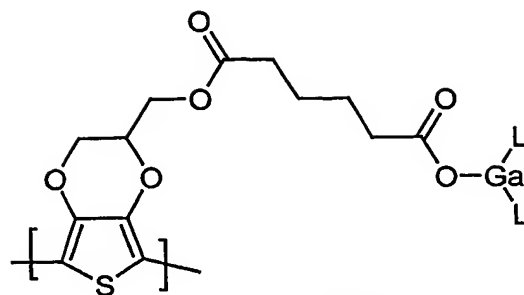
B-I-4



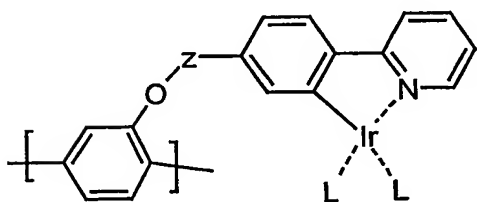
B-I-5



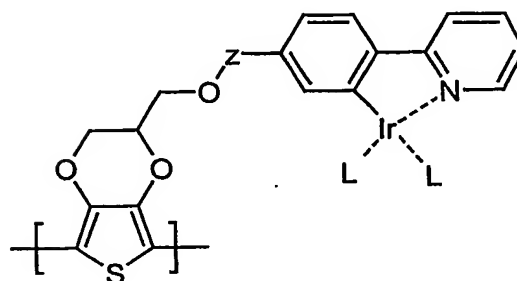
B-II-1



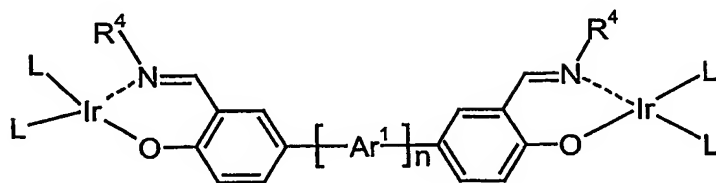
B-II-2



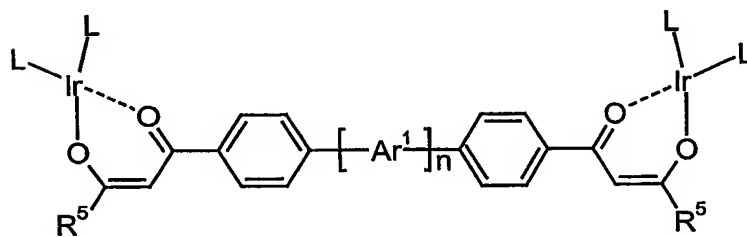
B-II-3



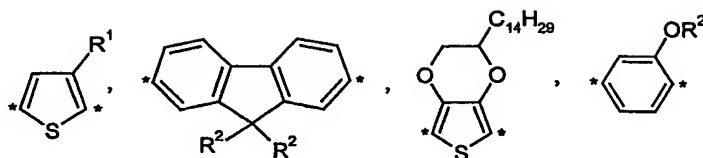
B-II-4

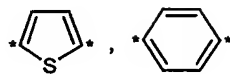


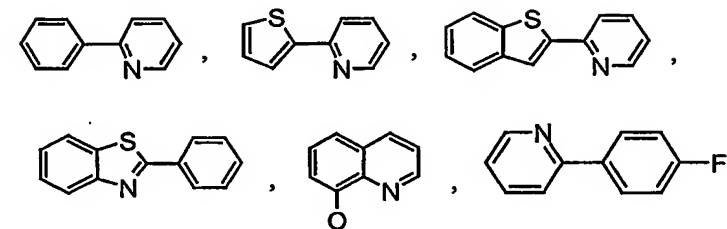
C-1



C-2

Ar<sup>1</sup> für  steht,

Ar<sup>2</sup> für  steht,

L für  steht,

R<sup>1</sup> für Dodecyl,

10 R<sup>2</sup> für n-Octyl und 2-Ethylhexyl,

R<sup>3</sup> für Methyl und Ethyl,

R<sup>4</sup> für Methyl und n-Hexyl,

15

R<sup>5</sup> für Methyl und Phenyl stehen,

Z für eine CH<sub>2</sub> oder C=O Gruppe steht und

20 n die oben genannte Bedeutung hat.

Die Summe der Anzahl der Wiederholungseinheiten A und B, wobei B im Folgenden für die allgemeinen Formeln B-I oder B-II sowie für die bevorzugten allgemeinen Formeln B-I-1 bis B-I-5 oder B-II-1 bis B-II-4 steht, ist p, wobei p für eine ganze

Zahl von 3 bis 10000, bevorzugt für 5 bis 500, steht. Die Wiederholungseinheiten A und B können alternierend, blockartig oder statistisch verteilt im Polymeren angeordnet sein. Der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten A an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren kann von 0 bis 99,9 %, bevorzugt von 75,0 bis 99,9 %, sein; der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten B an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren kann von 0,1 bis 100 %, bevorzugt von 0,1 bis 25 %, sein, mit der Maßgabe, dass beide prozentualen Anteile addiert 100 % ergeben.

10 Alle Reste R in den oben aufgeführten Einheiten  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  oder  $Ar^3$  können im Sinne der Erfindung in unterschiedlichen dieser Einheiten gleich oder verschieden sein sowie auch innerhalb einer dieser Einheiten gleich oder verschieden sein.

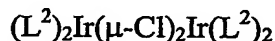
15 Die mit \* gekennzeichneten Positionen aller vorangehenden und folgenden allgemeinen Formeln, auch Verknüpfungspositionen genannt, sind als die Positionen zu verstehen, über die eine Verknüpfung der jeweiligen Einheit zu weiteren gleichen oder verschiedenen Einheiten erfolgen kann.

20 An den Endgruppen der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere sind vorzugsweise entweder über einen Liganden  $L^1$  phosphoreszierende Metallkomplexe angebunden, wie beispielsweise bei erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymeren mit Strukturen der allgemeinen Formeln C, C-1, C-2 oder D oder die freien Verknüpfungspositionen sind vorzugsweise durch H oder Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, beispielsweise bei erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymeren enthaltend Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formeln A und B, abgesättigt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform zeigen die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere gegenüber bekannten phosphoreszierenden Polymeren einen Vorteil dahingehend, dass sie definiert zusammengesetzt sind, wobei definiert zusammengesetzt in diesem Zusammenhang nicht auf die Kettenlänge

bezogen ist; die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere zeigen wie auch die unkomplexierten Ligandpolymere eine Kettenlängen- oder Molmassen-Verteilung ( $M_w$ ). Diese definierte Zusammensetzung ist bedingt durch die gezielte Herstellung unkomplexierter Ligandpolymere, die gut aufgereinigt und  
5 eindeutig charakterisiert werden können und anschließend mit entsprechenden Übergangsmetall-Precursorkomplexen komplexiert werden.

Daher ist weiterhin Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere, wobei unkomplexierte Ligandpolymere mit Iridium(III)-, Platin(II)-, Osmium(II)- und Ga(III)-Precursorkomplexen, vorzugsweise Iridium(III)-Precursorkomplexen, insbesondere solchen der allgemeinen Formel E,  
10



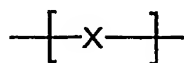
E

15 wobei  $L^2$  oben genannte Bedeutung hat,

komplexiert werden.

20 Dabei ist gegebenenfalls vorher eine Aktivierung der Iridium-Precursorkomplexe der allgemeinen Formel E erforderlich, welche beispielsweise durch Rühren mit Silber(I)salzen, insbesondere Silber(I)trifluormethansulfonat, in organischen Lösungsmitteln oder -gemischen, beispielsweise Dichlormethan und/oder Acetonitril, erfolgt.  
25 Eine solche Aktivierung ist beispielsweise dann erforderlich, wenn der Ligand  $L^2$  das Übergangsmetall chelatartig sowohl über Kohlenstoff- als auch über Stickstoff-Koordinationsstellen komplexiert.

Unkomplexierte Ligandpolymere sind alle Polymere enthaltend Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel A und/oder F,



F

5

wobei X die oben genannte Bedeutung von  $L^1$ ,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  oder  $Ar^3$  oder Kombinationen daraus haben kann und die Summe der Anzahl der Wiederholungseinheiten A und/oder E gleich n bzw. p ist, wobei n bzw. p die oben genannte Bedeutung hat.

10

Dieses Verfahren bietet weiterhin den Vorteil, auf einfache Weise durch die Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses von Ligandpolymer zu Übergangsmetall-Precursorkomplex, insbesondere Iridium-Precursorkomplex, den Übergangsmetallanteil, insbesondere Iridiumanteil, im Polymer zu variieren.

15

Die Synthesen der Iridium-Precursorkomplexe sind in der Literatur beschrieben, z.B. S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647-6653, bzw. WO 01/41512 A1. Die Synthesen der Ligandenpolymere sind ebenfalls in der Literatur beschrieben, z.B. T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10389-10399, T. Yamamoto et al., *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223 und R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099-1103.

20

Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere besitzen gegenüber niedermolekularen phosphoreszierenden Metallkomplexen den Vorteil, dass sie einer Applikation aus Lösung zugänglich sind, in einem Schritt ohne zusätzliches Dotieren oder Mischen (blending) aufgebracht werden können und gleichzeitig hohe Lebensdauern sowie hohe externe Quanteneffizienzen in EL-Anordnungen besitzen.

25

Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere eignen sich daher besonders gut zur Verwendung als Emittermaterialien in lichtemittierenden Bau-

30



teilen, beispielsweise organischen bzw. polymeren LEDs, Laser-Dioden, in Anzeigen, Displays (TV, Computermonitor), zur Hinterleuchtung von LCDs und Uhren, als Beleuchtungselemente, in Flächenstrahlern, als Hinweisschilder, in mobilen Kommunikationsgeräten, in Anzeigen für Haushaltsgeräten (z.B. Waschmaschine, Kühlschranks, Staubsauger, etc.), oder als integrierte Anzeigen in Verschleißsystemen, etc. verwendet werden.

Ebenfalls erfindungsgemäß ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere als Emitter in lichtemittierenden Bauteilen.

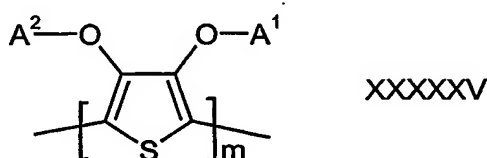
Gegenüber niedermolekularen Emitttermaterialien besitzen sie diesbezüglich den Vorteil, dass Löschprozesse, die zum Absinken der externen Quanteneffizienz führen, vermieden werden. Diese treten bei niedermolekularen Emittern mit steigender Iridium-Konzentration (lokaler Anhäufung) vermehrt durch Migrationsprozesse auf. In den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren sind die Iridium-Komplexe durch die kovalente Anknüpfung an das Polymer Migrationsprozessen nicht mehr zugänglich.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die wenigstens ein erfindungsgemäßes phosphoreszierendes konjugiertes Polymer enthalten. Das erfindungsgemäße phosphoreszierende konjugierte Polymer dient als lichtemittierendes Material.

Dabei bietet die Verwendung der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere als lichtemittierendes Material den Vorteil gegenüber bekannten niedermolekularen lichtemittierenden Materialien, dass nicht zwingend zusätzliche Komponenten, wie z.B. Binder, Matrix-Materialien oder Ladungstransportverbindungen, in der lichtemittierenden Schicht benötigt werden, wobei diese zusätzlichen Komponenten allerdings dennoch enthalten sein können.

Bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die eine lochinjizierende Schicht enthalten.

Besonders bevorzugt sind dies elektrolumineszierende Anordnungen, worin die lochinjizierende Schicht aus einem neutralen oder kationischen Polythiophen der allgemeinen Formel XXXXXV besteht,



in der

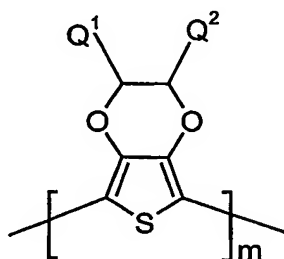
A¹ und A² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, CH₂OH oder C₆-C₁₄-Aryl stehen oder zusammen gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₃-Alkylen oder C₆-C₁₄-Arylen, bevorzugt C₂-C₄-Alkylen, besonders bevorzugt Ethylen, bedeuten, und

m für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000, steht.

Polythiophene der allgemeinen Formel XXXXXV sind in EP-A 0440 957 und EP-A 0 339 340 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung der verwendeten Dispersionen bzw. Lösungen findet sich in EP-A 0440 957 und DE-A 42 11 459.

Die Polythiophene werden in der Dispersion bzw. Lösung bevorzugt in kationischer Form, wie sie z.B. durch Behandlung der neutralen Thiophene mit Oxidationsmitteln erhalten werden, eingesetzt. Übliche Oxidationsmittel wie Kaliumperoxodisulfat werden für die Oxidation verwendet. Durch die Oxidation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Gemäß den Angaben in EP-A 0 339 340 können sie direkt auf Trägern hergestellt werden.

Bevorzugte kationische oder neutrale Polyhiophene sind aus Struktureinheiten der Formel XXXXXV-a aufgebaut



XXXXXXV-a

worin

$Q^1$  und  $Q^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, vorzugsweise (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-, insbesondere (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkenyl, vorzugsweise (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkoxy, vorzugsweise (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-oder isopropoxy, oder (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyloxyester steht, wobei vorangehend genannte Reste mit mindestens einer Sulfonatgruppe substituiert sein können und

m oben genannte Bedeutung hat.

Ganz besonders bevorzugt ist kationisches oder neutrales Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)thiophen.

Zur Kompensation der positiven Ladung enthält die kationische Form der Polythiophene Anionen, vorzugsweise Polyanionen.

Als Polyanionen dienen vorzugsweise die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Poly-

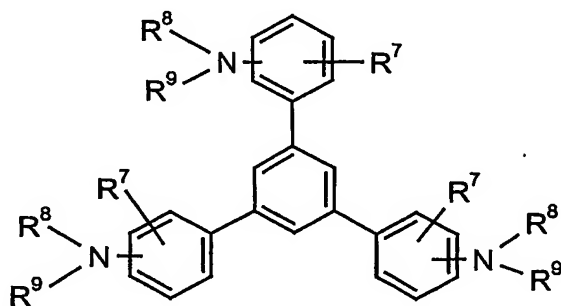
carbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

5 Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure als Gegenion.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2 (1987), S. 1141 ff).

15 Anstelle der für die Bildung der Dispersionen aus Polydioxythiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Die lochleitende Schicht grenzt bevorzugt an die lochinjizierende Schicht und enthält vorzugsweise eine oder mehrere aromatische tertiäre Aminoverbindungen, bevorzugt gegebenenfalls substituierte Triphenylaminverbindungen, besonders bevorzugt Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindungen der Formel XXXXXVI.



XXXXXXVI

25 in welcher

R<sup>7</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

5 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, bevorzugt für (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, für Alkoxycarbonyl-substituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, bevorzugt (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxycarbonyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl, bevorzugt jeweils gegebenenfalls durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und/oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy substituiertes Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, Naphthyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Naphthyl, stehen.

10 Als gegebenenfalls vorhandene Substituenten für die oben genannten Reste sind beispielsweise geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Halogenalkyl-, Halogen-, Alkoxyl- und Sulfonsäurereste zu verstehen.

20 Besonders bevorzugt stehen R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils einfach bis dreifach durch Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- und/oder iso-Propoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

R<sup>7</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, oder Chlor.

25 Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in US-A 4 923 774 für den Einsatz in der Elektrophotographie beschrieben. Die Tris-Nitrophenyl-Verbindung kann beispielsweise durch allgemein bekannte katalytische Hydrierung beispielweise in Gegenwart von Raney-Nickel in die Tris-aminophenyl-Verbindung überführt werden (Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann (4) 13, 135-148). Die Aminoverbindung wird in allgemein bekannter Weise mit substituierten Halogenbenzolen umgesetzt.

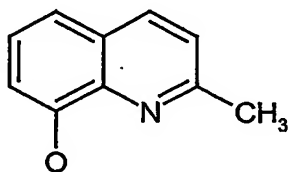
30

5 Neben der tertiären Aminoverbindung können gegebenenfalls weitere Lochleiter, z.B. in Form einer Mischung mit der tertiären Aminoverbindung, zum Aufbau des elektrolumineszierenden Elementes eingesetzt werden. Dabei kann es sich einerseits um eine oder mehrere Verbindungen der Formel XXXXXVI, wobei auch Gemische von Isomeren umfasst werden, andererseits auch um Mischungen von lochtransportierenden Verbindungen anderer Struktur mit Verbindungen von tertiären Aminoverbindungen der allgemeinen Formel XXXXXVI handeln.

10 Eine Zusammenstellung möglicher lochinjizierender und lochleitender Materialien ist in EP-A 0 532 798 angegeben.

Im Falle von Mischungen der aromatischen Amine können die Verbindungen in einem beliebigen Verhältnis eingesetzt werden.

15 Die elektronentransportierende Schicht grenzt bevorzugt an die lichtemittierende Schicht und enthält bevorzugt  $\text{Alq}_3$  ( $q = 8\text{-Hydroxychinolinato}$ ),  $\text{Gaq}_3$ ,  $\text{Al(qa)}_3$ ,  $\text{Ga(qa)}_3$  oder einen Galliumkomplex aus der Gruppe  $\text{Ga(qa)}_2\text{OR}^6$ ,  $\text{Ga(qa)}_2\text{OCOR}^6$  oder  $\text{Ga(qa)}_2\text{-O-Ga(qa)}_2$ , wobei  $\text{R}^6$  für substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Cycloalkyl und qa für



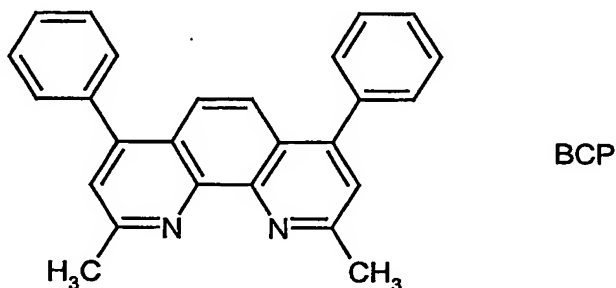
qa

steht.

25 Die Herstellung der Galliumkomplexe ist in EP-A 949695 und DE 19812258 beschrieben. Die elektronentransportierende Schicht kann durch Aufdampfprozesse (z.B.  $\text{Alq}_3$ ) oder vorzugsweise aus Lösung durch Spincoaten, Giessen oder Rakeln

der beschriebenen gut löslichen Galliumkomplexe appliziert werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol.

5 In einer besonderen Ausführungsform kann die erfindungsgemäße elektrolumineszierende Anordnung zwischen lichtemittierender Schicht und Elektronentransportschicht eine löcherblockierende Schicht enthalten. Vorzugsweise enthält die löcherblockierende Schicht Bathocuproin (BCP).



10

Die elektroneninjizierende Schicht besteht aus einem Alkalimetallfluorid, Alkalimetalloxid oder einer durch Reaktion mit einem Alkalimetall n-dotierten organischen Verbindung. Vorzugweise enthält die elektroneninjizierende Schicht LiF, Li<sub>2</sub>O, Li-Chinolat, etc.

15

Die sich zwischen lochinjizierender Schicht und Kathode befindlichen Schichten oder Schicht können auch mehrere Funktionen übernehmen, d.h. dass eine Schicht z.B. lochinjizierende, lochtransportierende, elektrolumineszierende (lichtemittierende), löcherblockierende, elektronentransportierende und/oder elektroneninjizierende Substanzen enthalten kann.

20

Die Topelektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die transparent sein kann. Vorzugsweise eignen sich Metalle, z.B. Ca, Al, Ag, Au, Mg, In, Sn, etc. oder Legierungen aus zwei oder mehreren dieser Metalle, die durch Techniken wie Aufdampfen, Aufputtern, Platinierung aufgebracht werden können.

25

Als transparentes Substrat, das mit einer leitfähigen Schicht versehen ist, sind Glas, Dünnstglas (flexibles Glas) oder Kunststoffe geeignet. Besonders geeignete Kunststoffe sind: Polycarbonate, Polyester, Copolycarbonate, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyimid, Polyethylen, Polypropylen oder cyclische Polyolefine bzw. cyclische Olefincopolymere, hydrierte Styrolpolymere oder hydrierte Styrolcopolymere.

Zur Verhinderung der Degradation, insbesondere durch Luftsauerstoff und Wasser kann die erfindungsgemäße Anordnung mit einem Material mit einer hohen Diffusionsbarriere gegenüber Sauerstoff und Wasser gekapselt sein. Als Materialien eignen sich Dünnstglas (Firma Schott Displayglas), Polymerlaminatsysteme die mit Metalloxiden oder -nitriden bedampft sein können ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , etc.; Polyvinylalkohol, Aclar<sup>®</sup>, Polyvinylidendifluorid, etc.).

Die Licht-emittierende Schicht kann neben den in der Erfindung beschriebenen phosphoreszierenden Polymeren weitere phosphoreszierende und/oder dem Fachmann bekannte leitfähige Polymere als Blend enthalten zur Verbesserung der Filmbildungseigenschaften, zur Anpassung der Emissionsfarbe und/oder zur Beeinflussung der Ladungsträgertransporteigenschaften. Die Blendpolymere werden üblicherweise in einer Menge bis zu 95, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-% eingesetzt.

Die elektrolumineszierenden Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0,1 bis 100 Volt Licht der Wellenlänge von 200 bis 2000 nm, bevorzugt von 400 bis 800 nm.

Die erfindungsgemäßen elektrolumineszierenden Anordnungen können beispielsweise als Laser-Dioden in Anzeigen, Displays (TV, Computermonitor), zur Hinterleuchtung von LCDs und Uhren, als Beleuchtungselemente, in Flächenstrahlern, als Hinweisschilder, in mobilen Kommunikationsgeräten, in Anzeigen für Haushaltsgeräten (z.B. Waschmaschine, Kühlschrank, Staubsauger, etc.), oder als integrierte Anzeigen in Verschleißungssystemen, etc. verwendet werden.



Weiterhin erfindungsgemäß ist die Herstellung der elektrolumineszierenden Elemente in den elektrolumineszierenden Anordnungen, wobei die phosphoreszierenden konjugierten Polymere aus Lösung aufgebracht werden.

5 Zur Herstellung des elektrolumineszierenden Elements wird das phosphoreszierende konjugierte Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und aus Lösung, vorzugsweise durch Spincoaten, Giessen, Tauchen, Rakeln, Sieb-, Inkjet-, Flexo- oder Offsetdruck, auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Dieses Verfahren ist gegenüber Aufdampfverfahren (z.B. CVD), die bei niedermolekularen Emittiermaterialien angewendet werden, aufgrund der höheren Prozessgeschwindigkeiten und der geringeren Menge von produziertem Ausschussmaterial von Vorteil, da eine deutliche Kostenersparnis und Vereinfachung der Prozesstechnik erreicht wird und eine großflächige Applikation ermöglicht wird. Insbesondere Drucktechniken erlauben gezieltes Aufbringen komplizierter Strukturen ohne aufwendige Maskentechnik und Lithographieprozesse.

Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, Ketone, Aromaten, halogenierte Aromaten, halogenierte Kohlenwasserstoffe, etc. oder Mischungen aus diesen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Toluol, o-/m-/p-Xylol, Chlorbenzol, Di- und Trichlorbenzol, Chloroform, THF, etc. Die Lösungskonzentrationen an phosphoreszierenden Polymeren betragen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3 Gew.-%. Die Schichtdicke der lichtemittierenden Schicht beträgt 10 nm bis 1 µm, vorzugsweise 20 nm bis 500 nm, besonders bevorzugt 50 nm bis 250 nm.

Bei der Unterlage kann es sich z.B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z.B. eine Folie aus Polycarbonate, Polyester, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylen-naphthalat, Copolycarbonate, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyimid, Polyethylen, Polypropylen oder cyclische Polyolefine bzw. cyclische Olefincopolymere, hydrierte Styrolpolymere oder hydrierte Styrolcopolymere eingesetzt werden. Weiterhin kann

es sich bei der Unterlage um eine Schichtanordnung handeln, die bereits eine oder mehrere der im prinzipiellen Aufbau einer EL-Anordnung enthaltenen Schichten 1 bis 10 (vgl. Seite 2), vorzugsweise 1 bis 7 enthält, wobei eine Schicht auch die Aufgaben mehrerer dieser Schichten übernehmen kann.

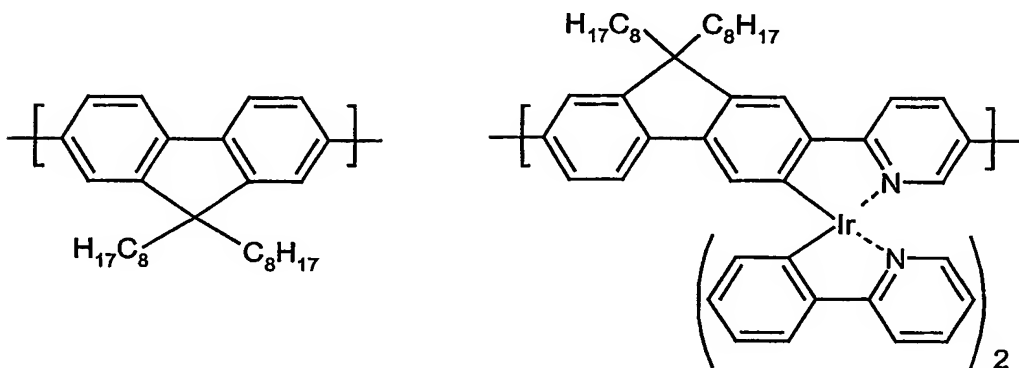
5

Als transparente Elektroden sind geeignet: Metalloxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, etc.; semitransparente Metallfilme, z.B. Au, Pt, Ag, Cu, etc.; leitfähige Polymerfilme wie Polythiophene, Polyaniline, etc. Die Dicke der transparenten Elektrode beträgt 3 nm bis etwa mehrere  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 nm bis 500 nm.

10

Beispiele

**Beispiel 1: Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel A und B-I-1 ( $\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Octyl}$ ,  $\text{L} = 2\text{-phenylpyridin (ppy)}$ )**



A

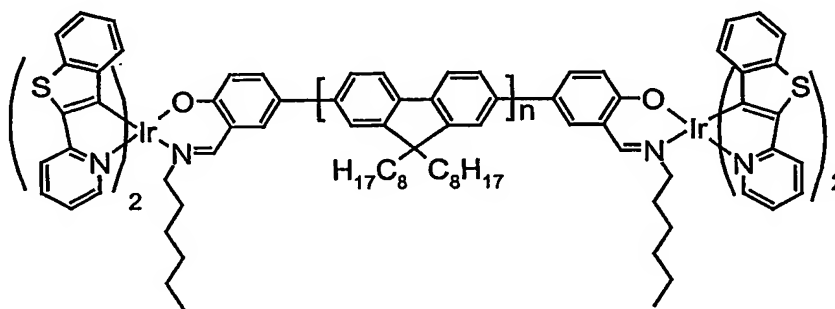
B-I-1

(ppy)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>Ir(ppy)<sub>2</sub> (67 mg) und Silbertrifluormethansulfonat (32,1 mg) in Dichlormethan (25 mL) / Acetonitril (1,25 mL) unter Stickstoff und Lichtausschluss unter Rückfluss für 10,5 h gerührt. Nach Abtrennung des entstandenen Silberchlorids durch Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Ligandpolymer Poly-[(9,9'-Di-*n*-octyl-2,7-fluorenyl)-co-(2,5-Pyridinyl)] (Anzahl der Einheiten A: Anzahl der Einheiten B-I-1 = 12 :1;  $M_w = 88\,100$  ( $D = 2,82$ ); 200 mg) gelöst in einem Gemisch aus Anisol und 2-Ethoxyethanol (85:15) (25 mL) zugegeben. Die Lösung wurde 23 h unter Stickstoff am Rückfluss gerührt. Nach Filtration und Einengen der Lösung auf 13 mL erfolgte die Fällung des Polymers in 400 mL Methanol. Die anschließende Soxhlet-Extraktion mit Methanol/Aceton (1:1) lieferte nach Trocknung im Vakuum 195,6 mg das gewünschte phosphoreszierende Polymer als orangefarbenes faseriges Produkt. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 9.09$  ( $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 8.58 ( $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 8.26 ( $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.9 – 7.6 ( $\text{H}_{\text{Polyfluoren}} + \text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.94 ( $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.48 ( $\text{H}_{\text{ppy}}$ ),

2.12 ( $H_{CH_2}$ ), 1.14 ( $H_{CH_2}$ ), 0.82 ( $H_{CH_3}$ ); Photolumineszenz (dünner Film auf Quarzglasküvette,  $\lambda_{ex} = 296$  nm):  $\lambda_{em, max} = 630$  nm.

Die Synthese der anderen phosphoreszierenden Polymere mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel A und B-I-1 oder A und B-I-2 kann in analoger Weise durchgeführt werden.

**Beispiel 2-a: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 (Ar = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl,  $R^1$  = Hexyl, L = 2-benzo[*b*]thiophen-2-yl-pyridin (bthpy))**



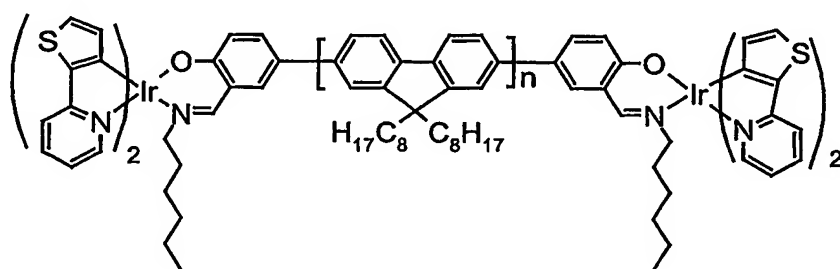
Endgruppenfunktionalisiertes (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ( $M_w = 8400$  ( $D = 2,1$ ); 400 mg), (bthpy) $_2$ Ir( $\mu$ -Cl) $_2$ Ir(bthpy) $_2$  (65 mg), Natriumcarbonat (14 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan (50 mL) und Ethanol (10 mL) unter Rückfluss 40h erhitzt. Nach Abkühlung wurde Chloroform (40 mL) zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und an Kieselgel chromatographiert ( $CH_2Cl_2$ ). Die Produktfraktionen wurden vereinigt, aufkonzentriert (5 mL) und das Produkt in Methanol (300 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 366 mg des gewünschten Produktes als gelb-oranger flockiger Feststoff erhalten, der unter der UV-Lampe intensiv rot leuchtet.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, TMS):  $\delta = 8.89$  (d), 8.47 (d), 8.17 (s), 7.90 – 7.60 ( $H_{Ar-polyfluoren}$ ), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (m), 6.92 (t), 6.81 (m), 6.37 (d), 6.09 (d), 3.15 (br,  $H_{N-CH_2}$ ), 2.12 (m,  $H_{CH_2}$ , polyfluoren), 1.14 (br,  $H_{CH_2}$ , polyfluoren), 0.82 (t,  $H_{CH_3}$ ,

polyfluoren); GPC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $M_w = 10500$ ; Photolumineszenz (dünner Film auf Quarzglasküvette,  $\lambda_{\text{ex}} = 372 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{em, max}} = 612 \text{ nm}$ ; Elektrolumineszenz:  $\lambda_{\text{em, max}} = 612 \text{ nm}$ .

**5 Beispiel 2-b: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 (Ar = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl,  $R^1 = \text{Hexyl}$ , L = 2-benzo[*b*]thiophen-2-yl-pyridin (bthpy))**

Durchführung analog Beispiel 2-a, aber mit endgruppenfunktionalisiertem (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren ( $M_w = 35\,200$  ( $D = 3,4$ ); 700 mg), (bthpy) $_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bthpy})_2$  (40 mg),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (8,5 mg), 1,2-Dichlorethan (50 mL), Ethanol (10 mL). Reaktionszeit: 32 h. Nach Isolierung des Produkts wurden 603 mg eines gelb-orangen faserigen Feststoffs erhalten, der unter der UV-Lampe intensiv rot leuchtet.

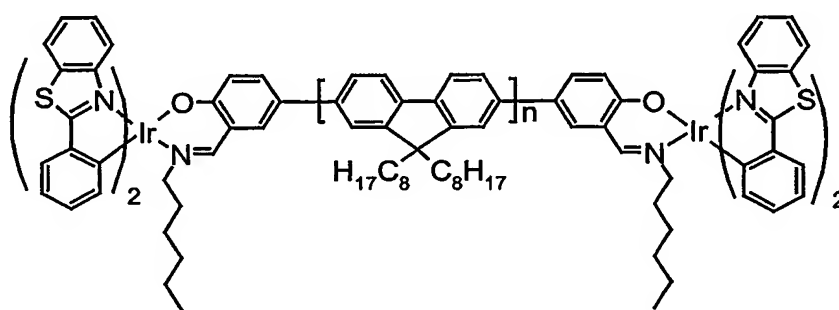
**15 Beispiel 3: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 (Ar = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl,  $R^1 = \text{Hexyl}$ , L = 2-(2-thienyl)pyridin (thpy))**



Endgruppenfunktionalisiertes (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ( $M_w = 8400$  ( $D = 2,1$ ); 400 mg), (thpy) $_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{thpy})_2$  (55 mg), Natriumcarbonat (14 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan (50 mL) und Ethanol (10 mL) unter Rückfluss 27 h erhitzt. Nach Abkühlung wurde Chloroform (40 mL) zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und an Kieselgel chromatographiert ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die Produktfraktionen

wurden vereinigt, aufkonzentriert (4 mL) und das Produkt in Methanol (300 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 332 mg des gewünschten Produktes als gelb-oranger flockiger Feststoff erhalten, der unter der UV-Lampe schwach orange leuchtet.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, TMS):  $\delta$  = 8.99 (d), 7.90 – 7.60 ( $\text{H}_{\text{Ar-polyfluoren}}$ ), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (d), 6.62 (m), 5.91 (d), 3.75 (br,  $\text{H}_{\text{N-CH}_2}$ ), 2.12 (m,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ , polyfluoren), 1.14 (br,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ , polyfluoren), 0.82 (t,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ , polyfluoren).

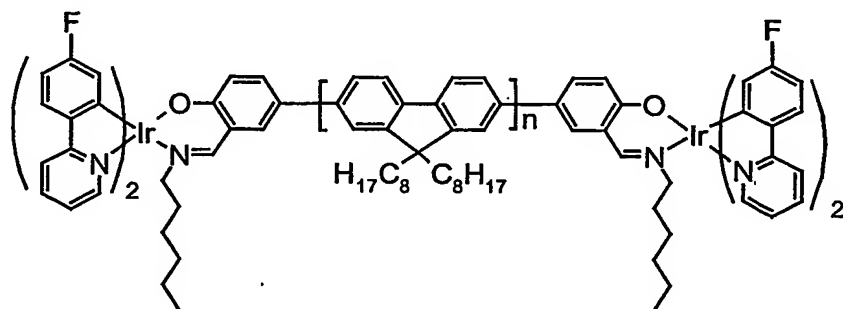
**Beispiel 4: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 (Ar = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl,  $\text{R}^1$  = Hexyl, L = 2-phenyl-benzothiazol (btz))**



Endgruppenfunktionalisiertes (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ( $M_w$  = 8400 ( $D$  = 2,1); 250 mg),  $(\text{btz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{btz})_2$  (39 mg), Natriumcarbonat (10 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan (30 mL) und Ethanol (6 mL) unter Rückfluss 36 h erhitzt. Nach Abkühlung wurde Chloroform (40 mL) zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und an Kieselgel chromatographiert ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die Produktfraktionen wurden vereinigt, aufkonzentriert (10 mL) und das Produkt in Methanol (500 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 180 mg des gewünschten Produktes als oranger Feststoff erhalten, der unter der UV-Lampe (366 nm) intensiv orange leuchtet.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, TMS):  $\delta$  = 8.75 (d), 8.63 (d), 8.03 (s), 7.90 – 7.60 ( $\text{H}_{\text{Ar-polyfluoren}}$ ), 7.5 – 7.3 (m), 6.87 (m), 6.73 (m), 6.62 (m), 6.41 (t), 6.26 (d), 5.99 (d), 3.48, 3.28 (br,  $\text{H}_{\text{N-CH}_2}$ ), 2.12 (m,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ , polyfluoren), 1.14 (br,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ , polyfluoren),

0.82 (t,  $H_{CH3}$ , polyfluoren). Photolumineszenz (dünner Film auf Quarzglasküvette,  $\lambda_{ex} = 452$  nm):  $\lambda_{em, max} = 581, 614(sh)$  nm; Elektrolumineszenz  $\lambda_{em, max} = 570(sh), 612$  nm.

5 **Beispiel 5: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 (Ar = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl,  $R^1 = \text{Hexyl}$ , L = 4-Fluorphenyl-2-pyridin (fpp))**

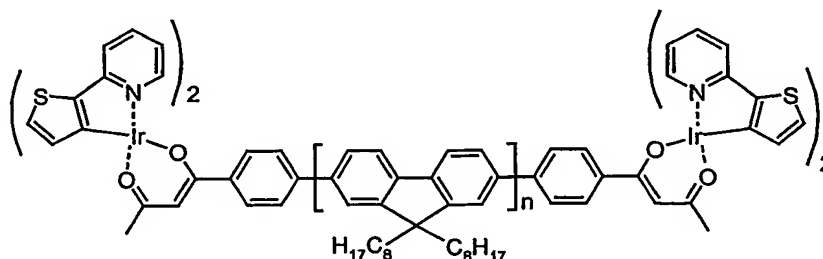


10 Endgruppenfunktionalisiertes (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ( $M_w = 35\ 200$  ( $D = 3,4$ ); 100 mg),  $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$  (5 mg), Natriumcarbonat (1,3 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan (14 mL) und Ethanol (2,8 mL) unter Rückfluss 31 h erhitzt. Nach Abkühlung wurde Chloroform (15 mL) zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und an Kieselgel chromatographiert ( $CH_2Cl_2$ ). Die Produktfraktionen wurden vereinigt, aufkonzentriert (7 mL) und das Produkt in Methanol (200 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 43 mg des gewünschten Produktes als hellgelber Feststoff erhalten, der unter der UV-Lampe (366 nm) intensiv blau luminesziert.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, TMS):  $\delta = 8.82$  (d), 8.42 (d), 8.17 (s), 7.90 – 7.60 ( $H_{Ar-polyfluoren}$ ), 7.5 – 7.3 (m), 7.03 (m), 6.81 (d), 6.58 (t), 6.00 (d), 5.76 (d), 3.18 (br,  $H_{N-CH_2}$ ), 2.12 (m,  $H_{CH_2}$ , polyfluoren), 1.14 (br,  $H_{CH_2}$ , polyfluoren), 0.82 (t,  $H_{CH_3}$ , polyfluoren).

15

20

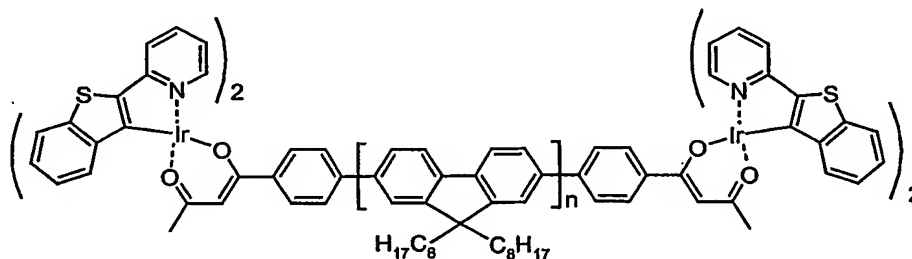
**Beispiel 6: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-2 (Ar = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, R<sup>5</sup> = Methyl, L = 2-(2-thienyl)pyridin (thpy))**



Endgruppenfunktionalisiertes (4-Benzoylaceton)- Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ( $M_w = 7\,600$  ( $D = 1,8$ ); 250 mg),  $(\text{thpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{thpy})_2$  (65 mg) und Natriumcarbonat (63,6 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 2-Ethoxyethanol (15 mL) für 13,5 h am Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (30 mL) zugegeben, gerührt und anschließend mit Chloroform (3 x 50 mL) extrahiert. Die Extrakte wurden bis zur Trockne eingedunstet, in Chloroform wieder aufgenommen und das Produkt durch Eintragen in Methanol gefällt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Chloroform) wurden die Produktfraktionen eingedunstet und erneut in Methanol gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 97,8 mg gelb-oranges flockiges Produkt erhalten, das eine intensive orange Lumineszenz unter der UV-Lampe (366 nm) zeigt.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, TMS):  $\delta = 8.44$  (d), 8.40 (d), 8.17 (d), 8.08 (d), 7.90 – 7.60 ( $\text{H}_{\text{Ar-polyfluoren}}$ ), 7.51 (m), 7.34 (m), 6.90 (m), 6.25 (d), 6.23 (d), 5.98 (s), 2.12 (br,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ , polyfluoren), 1.98 (s), 1.14 (br,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ , polyfluoren), 0.82 (t,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ , polyfluoren).

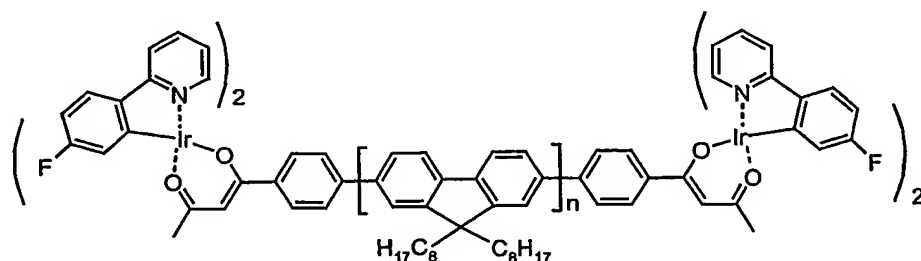


**Beispiel 7: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-2 (Ar = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, R<sup>5</sup> = Methyl, L = 2-benzo[*b*]thiophen-2-yl-pyridin (bthpy))**



Endgruppenfunktionalisiertes (4-Benzoylacetone)- Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ( $M_w = 19\,500$  ( $D = 2,3$ ); 300 mg), (bthpy)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>Ir(bthpy)<sub>2</sub> (39 mg) gelöst in Chloroform (22,5 mL) wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung aus Natriummethylat (2,4 mg) in Methanol (0,75 mL) getropft, 1 h bei Raumtemperatur und anschließend für 5,5 h am Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Chloroform (20 mL) zugegeben, filtriert und das Filtrat eingengt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan) wurden die Produktfraktionen aufkonzentriert (5 mL) und in Methanol (400 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 203 mg oranges flockiges Produkt erhalten, das eine intensive rote Lumineszenz unter der UV-Lampe (366 nm) zeigt. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, TMS): δ = 8.53 (d), 8.48 (d), 7.90 – 7.60 (H<sub>Ar-polyfluoren</sub>), 7.40 – 7.30 (m), 7.09 (m), 6.98 (m), 6.84 (t), 6.30 (d), 6.27 (d), 6.02 (s), 2.12 (br, H<sub>CH2, polyfluoren</sub>), 1.96 (s), 1.14 (br, H<sub>CH2, polyfluoren</sub>), 0.82 (t, H<sub>CH3, polyfluoren</sub>).

**Beispiel 8: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-2 (Ar = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, R<sup>5</sup> = Methyl, L = 4-Fluorphenyl-2-pyridin (fpp))**



Endgruppenfunktionalisiertes (4-Benzoylaceton)- Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ( $M_w = 19\,500$  ( $D = 2,3$ ); 200 mg), (fpp)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>Ir(fpp)<sub>2</sub> (23 mg) gelöst in Chloroform (15 mL) wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung aus Natriummethylat (1,6 mg) in Methanol (0,5 mL) getropft, 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde in Dichlormethan wieder aufgenommen und an Kieselgel (Dichlormethan) chromatographiert. Die Produktfraktionen wurden aufkonzentriert und in Methanol gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 192 mg gelbes Produkt erhalten, das eine blaue Lumineszenz unter der UV-Lampe (366 nm) zeigt. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, TMS): δ = 9.13 (d), 8.54 (d), 8.49 (d), 7.90 – 7.60 (H<sub>Ar-polyfluoren</sub>), 7.40 – 7.30 (m), 7.15 (m), 6.60 (d), 6.58 (d), 5.99 (s), 5.95 (m), 5.92 (d), 2.12 (br, H<sub>CH2, polyfluoren</sub>), 1.97 (s), 1.14 (br, H<sub>CH2, polyfluoren</sub>), 0.82 (t, H<sub>CH3, polyfluoren</sub>).

### Beispiel 9

Die erfindungsgemäße Substanz aus Beispiel 2-a wird zum Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) genutzt. Bei der Herstellung der OLED wird folgendermaßen vorgegangen:

### 1. Reinigung von ITO-Substrat

ITO-beschichtetes Glas (Merck Balzers AG, FL, Part. No. 253 674 XO) wird in 50 mm x 50 mm-große Stücke (Substrate) geschnitten. Die Substrate werden anschließend in 3 %iger wässriger Mukasollösung im Ultraschalbad 15 min lang gerei-  
5 nigt. Danach werden die Substrate mit destilliertem Wasser gespült und in einer Zentrifuge trocken geschleudert. Dieser Spül- und Trockenvorgang wird 10 mal wiederholt.

### 2. Aufbringen der Baytron® P Schicht

10 Etwa 10 ml der 1,3 %igen Polyethyldioxythiophen/Polysulphonsäure-Lösung (Bayer AG, Baytron® P, TP AI 4083) werden filtriert (Millipore HV, 0,45 µm). Das Substrat wird anschließend auf eine Lackschleuder gelegt und die filtrierte Lösung wird auf der ITO-beschichteten Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die  
15 überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 500 U/min über den Zeitraum von 3 min abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 60 nm (Tencor, Alphastep 200).

### 3. Aufbringen der Emitterschicht

20 5mL einer 1%gew Toluol-Lösung der erfindungsgemäßen Substanz aus Beispiel 2-a werden filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron® P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 300 U/min 30 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke be-  
25 trägt 150 nm.

### 4. Aufbringen der Metallkathode

Auf das organische Schichtsystem wird eine Metallelektrode gedampft. Die dafür eingesetzte Aufdampfanlage (Edwards) ist in einer Inertgas-Glovebox (Braun)  
30 integriert. Das Substrat wird mit der organischen Schicht nach unten auf eine Lochmaske (Lochdurchmesser 2,5mm) gelegt. Aus zwei Aufdampfschiffchen werden bei

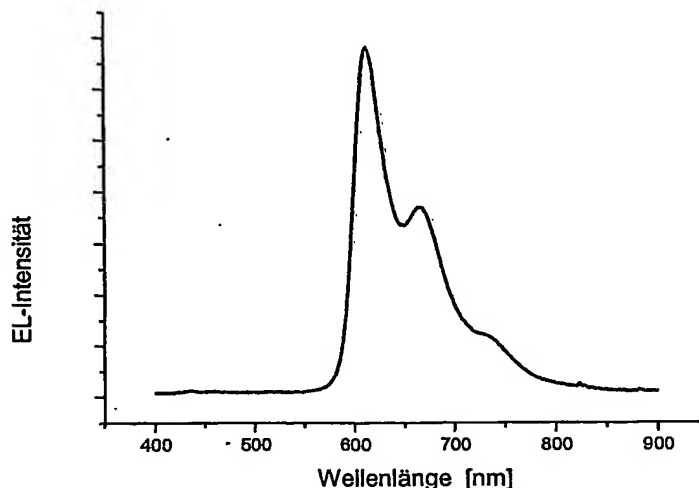
einem Druck von  $p = 10^{-3}$  Pa nacheinander eine 30nm dicke Ca-Schicht und anschließend eine 200nm Ag-Schicht aufgedampft. Die Aufdampfraten betragen 10Å/sec für Ca und 20Å/sec für Ag.

## 5. Charakterisierung der OLED

Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der Metall-Elektrode verbunden. Die Abhängigkeit des OLED-Stroms und der Elektrolumineszenzintensität, der Nachweis erfolgt mit einer Photodiode (EG&G C30809E), werden von der Spannung aufgezeichnet. Anschließend wird die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz mit einem Glasfaser-Spektrometer (Zeiss MSC 501) gemessen. Alle OLED-Charakterisierungen werden in der Glove-Box unter Inert-Bedingungen durchgeführt.

Ab einer Spannung von 6 Volt lässt sich Elektrolumineszenz nachweisen. Die Farbe der Elektrolumineszenz ist rot und das Maximum der spektralen Elektrolumineszenzverteilung ist spannungsunabhängig und liegt bei 612nm (vgl. Abb.1). Die CIE-Farbkoordinaten der Emission betragen :  $x=0,660$  ;  $y=0,332$

Abbildung 1: Elektrolumineszenzspektrum aus Beispiel 9



**Vergleichsbeispiel 1**

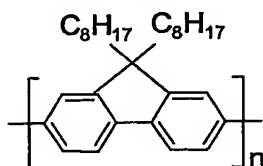
Durchführung wie im Beispiel 9, mit folgender Abweichung bei Schritt 3 (Aufbringen der Emitterschicht).

5

**3. Aufbringen der Emitterschicht**

5 ml einer 1Gew.-% Chloroform-Lösung aus einem Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren (vgl. Strukturformel) werden filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 2500 U/min 120 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 250 nm.

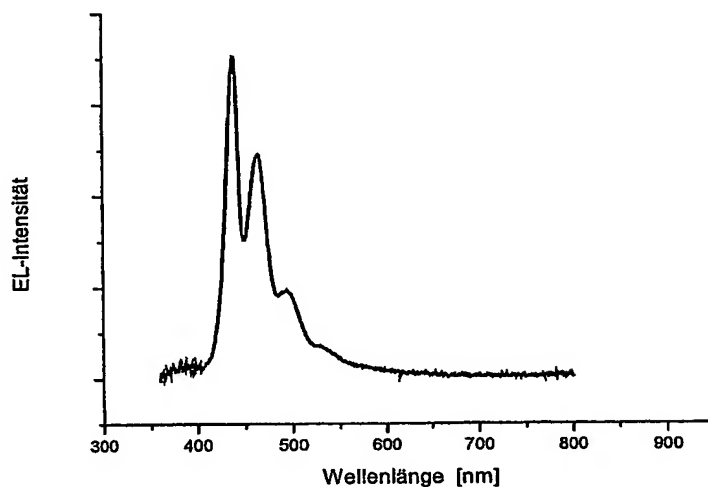
10

Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren

15

Die Farbe der Elektrolumineszenz ist im Vergleichsbeispiel 1 bläulich, das Maximum der spektralen Elektrolumineszenzverteilung liegt bei 438.5nm (vgl. Abb.2) und die CIE-Farbkoordinaten : x= 0.164 ; y=0,113.

Abbildung 2: Elektrolumineszenzspektrum aus Vergleichsbeispiel 1



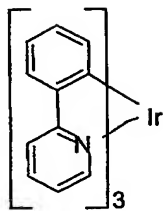
- 5 Im Vergleich zum Beispiel 9 ist hiermit eindeutig gezeigt, dass die kovalente Anknüpfung der Ir-Komplexe an die Polyfluoren-Ligandengruppen die Emissionsfarbe verändert.

### Vergleichsbeispiel 2

- 10 Durchführung wie im Beispiel 9, mit folgender Abweichung bei Schritt 3 (Aufbringen der Emitterschicht).

#### 3. Aufbringen der Emitterschicht

- 15 5 ml einer 1 Gew.-% Chloroform-Lösung bestehend aus 97Gew% Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren (vgl. Beispiel 8) und 3Gew.-% Tris(2-phenylpyridin)iridium (vgl. Strukturformel) werden filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 2500 U/min 150 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die
- 20 Gesamtschichtdicke beträgt 250 nm.



Tris(2-phenylpyridin)iridium

5

Das Elektrolumineszenzspektrum dieses Aufbaus entspricht dem in Vergleichsbeispiel 1 gezeigten (vgl. Abb.2), d.h. das Spektrum ist dem von reinem Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren identisch.

10

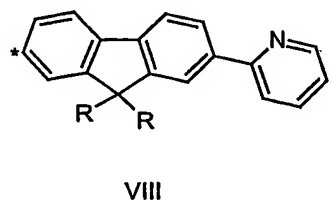
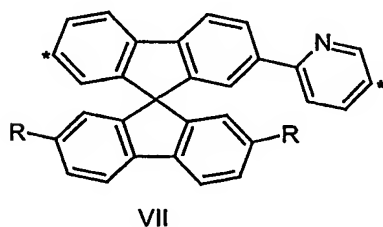
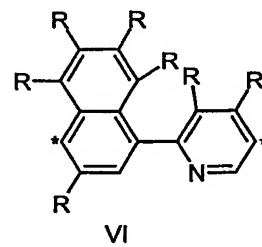
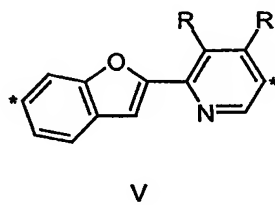
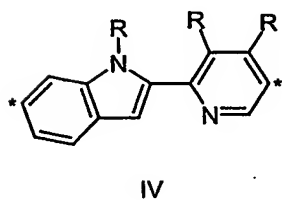
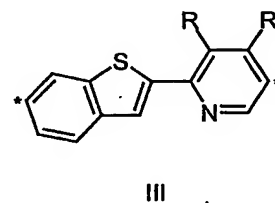
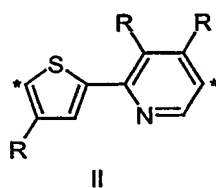
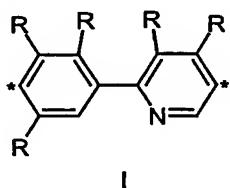
Dieses Beispiel belegt, dass die Dotierung des Polyfluoren-Emitterpolymers mit Ir-Komplexen durch einfaches Zumischen nicht zur gewünschten Emission des Iridium-Komplex führt.

**Patentansprüche**

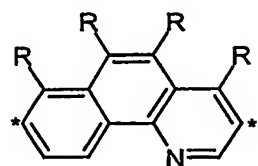
1. Phosphoreszierendes Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass es konjugiert und neutral ist und wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex kovalent gebunden enthält.

2. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex über wenigstens einen Liganden  $L^1$  kovalent gebunden enthält und

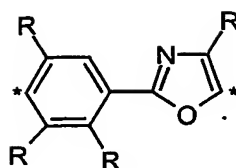
der Ligand  $L^1$  für Einheiten der Formeln I bis XXIX steht,



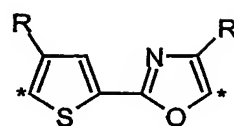




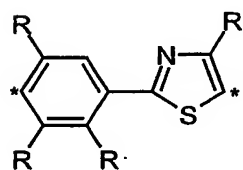
IX



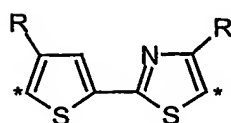
X



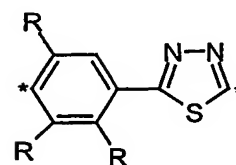
XI



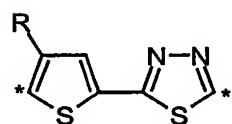
XII



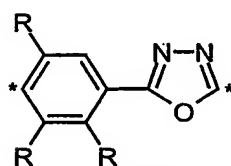
XIII



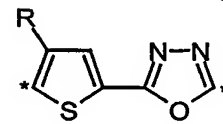
XIV



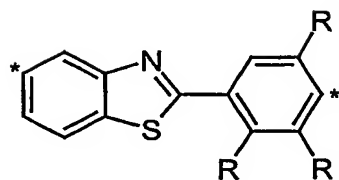
XV



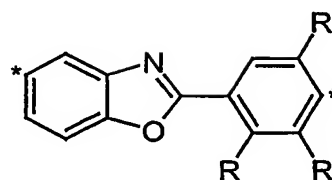
XVI



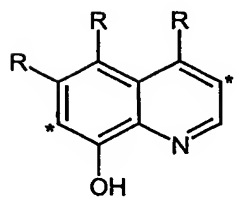
XVII



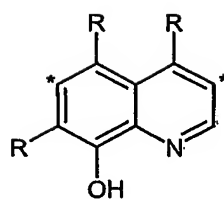
XVIII



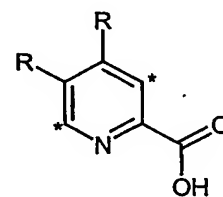
XIX



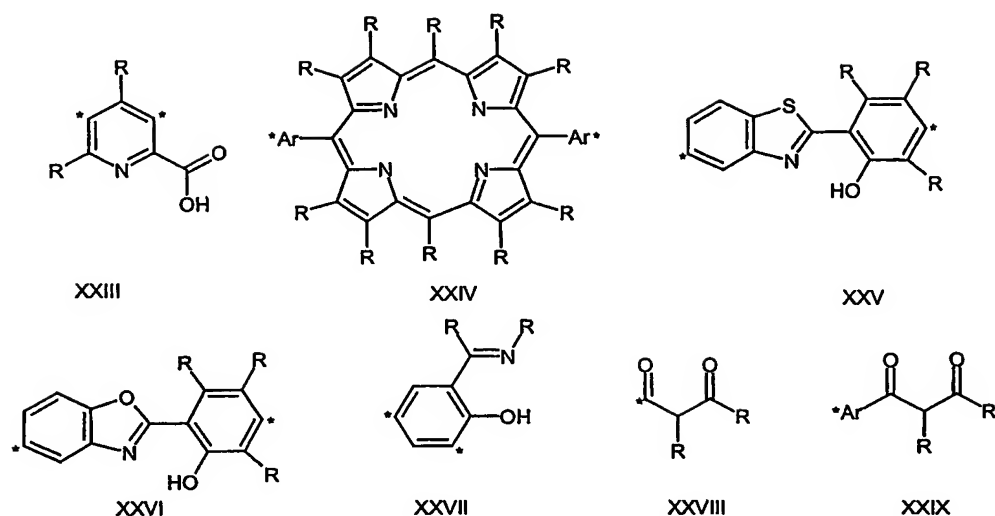
XX



XXI



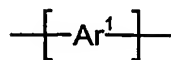
XXII



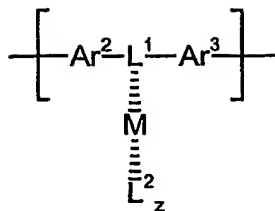
R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF<sub>3</sub> eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und

Ar für gegebenenfalls substituierte Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen und Fluorenylen Einheiten steht.

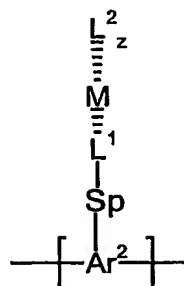
3. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-I oder A und B-II enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzt,



A



B-I

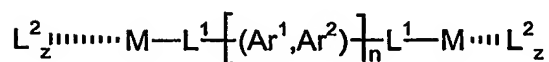


B-II

5



C



D

wobei

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander  
für gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Aryleinheiten  
und/oder gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten  
mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der  
Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen,

L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und

20

L<sup>1</sup> eine der in Anspruch 2 genannten Bedeutungen hat, wobei im Falle von Strukturen B-II, C und D eine der beiden Verknüpfungspositionen durch H, F, CF<sub>3</sub>, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>- Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel abgesättigt ist und

L<sup>2</sup> unabhängig von L<sup>1</sup> eine der für L<sup>1</sup> in Anspruch 2 genannten Bedeutungen hat, wobei beide Verknüpfungspositionen unabhängig voneinander durch H, F, CF<sub>3</sub>, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>- Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel abgesättigt sind,

die Liganden L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Gallium(III) steht,

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000,

z für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und

Sp ein Spacer ist, insbesondere eine lineare oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyleneinheit oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>-Heteroalkyleneinheit mit 1 bis 3 Kettenheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, eine C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Aryleneinheit und/oder eine Heteroaryleneinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der

Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ist oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylencarbonsäure- oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylendicarbonsäure oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylencarbonsäureamid- oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylendicarbonsäureamideinheit.

5

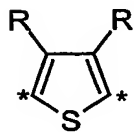
4. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-I oder A und B-II enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzt,

10

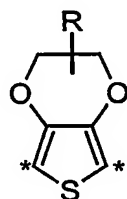
wobei

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Thiopheneinheiten der Formel XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV und/oder Heterocyclen der Formeln XXXV bis XXXXXIV stehen, wobei

15

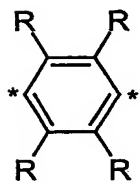


XXX

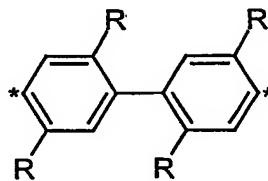


XXXI

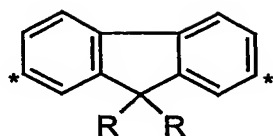
20



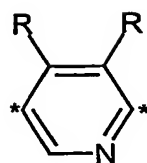
XXXII



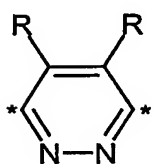
XXXIII



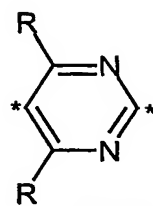
XXXIV



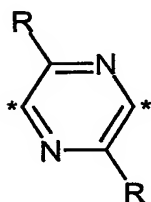
XXXV



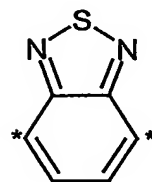
XXXVI



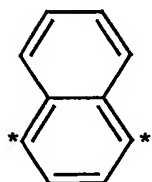
XXXVII



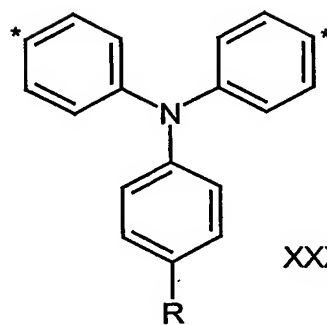
XXXVIII



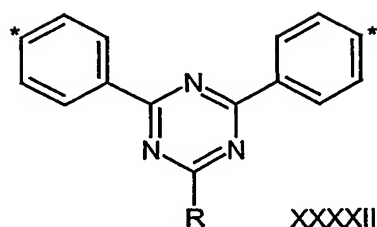
XXXIX



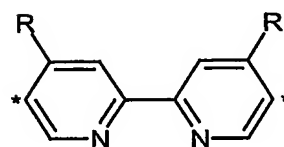
XXXX



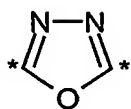
XXXXI



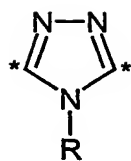
XXXXII



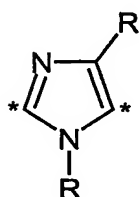
XXXXIII



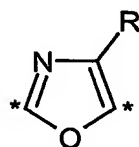
XXXXIV



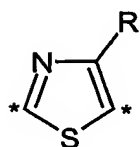
XXXXV



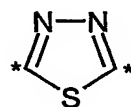
XXXXVI



XXXXVII



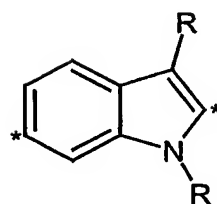
XXXXVIII



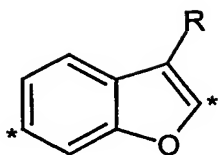
XXXXIX



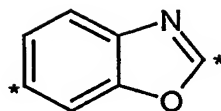
XXXXX



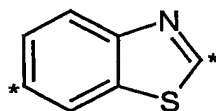
XXXXXI



XXXXXII



XXXXXIII



XXXXXIV

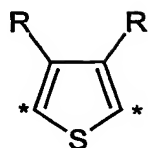
R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF<sub>3</sub>, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen.

5. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-I oder A und B-II enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzt,

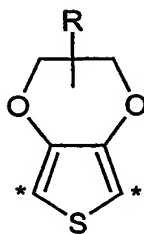
wobei

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Thiopheneinheiten der Formel XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV stehen,

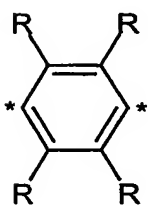




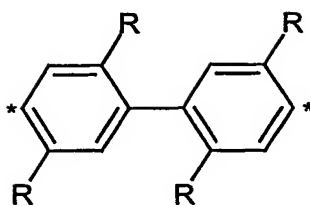
XXX



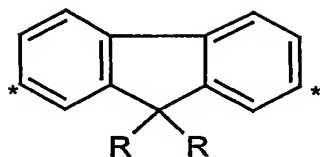
XXXI



XXXII



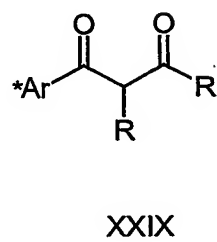
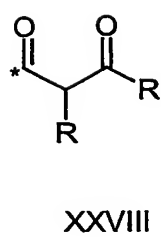
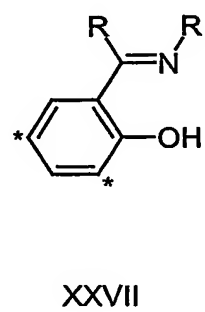
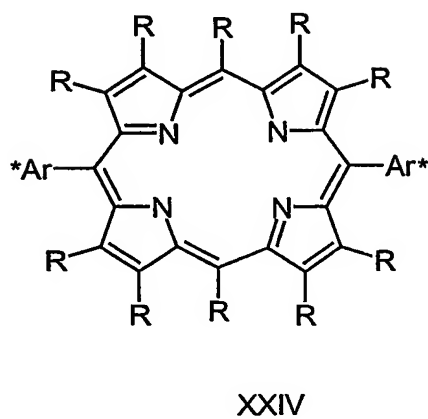
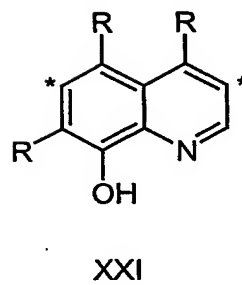
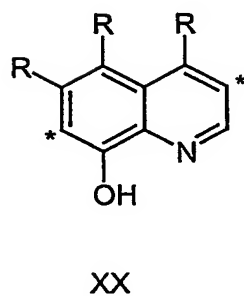
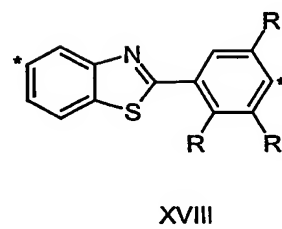
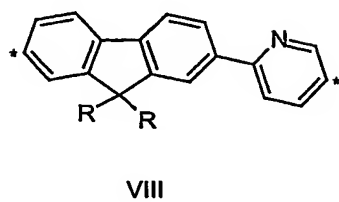
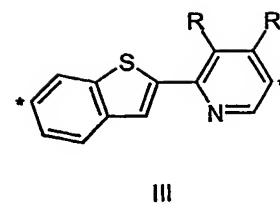
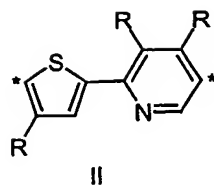
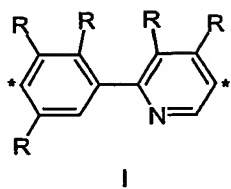
XXXIII



XXXIV

$L^1$  und  $L^2$  Einheiten ausgewählt aus den Formeln I, II, III, VIII, XVIII, XX, XXI, XXIV, XXVII, XXVIII und XXIX sind und

- 57 -



R die in wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 4 genannte Bedeutung hat,

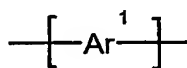
5 M für Osmium(II), Iridium(III) und Platin(II) steht,

n für eine ganze Zahl von 5 bis 500,

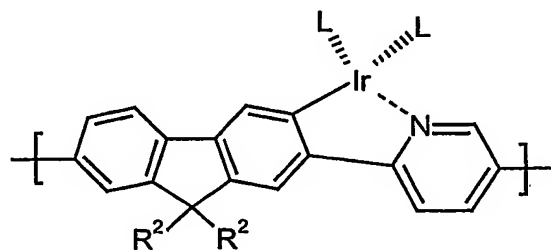
z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

Sp für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenoxy- oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylencarbonsäure oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyldicarbonsäure steht.

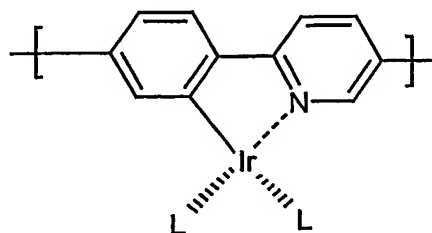
15 6. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten ausgewählt aus den folgenden allgemeinen Formeln A und B-I-1 bis B-I-5 oder A und B-II-1 bis B-II-4 enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C-1 und C-2 besitzt,



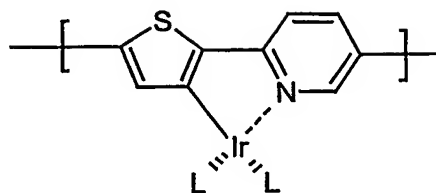
A



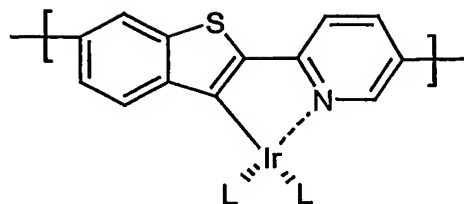
B-I-1



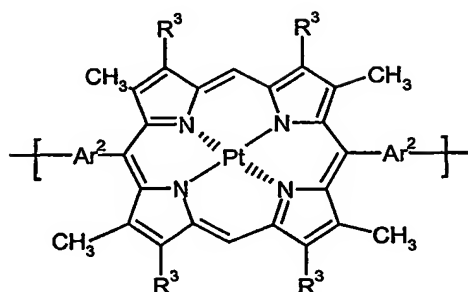
B-I-2



B-I-3

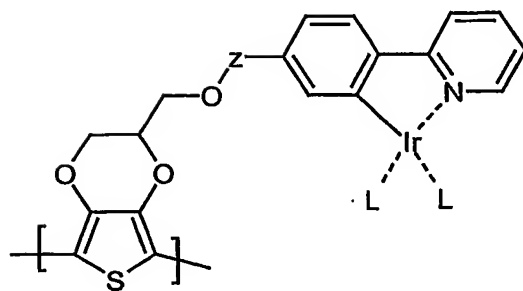


B-I-4

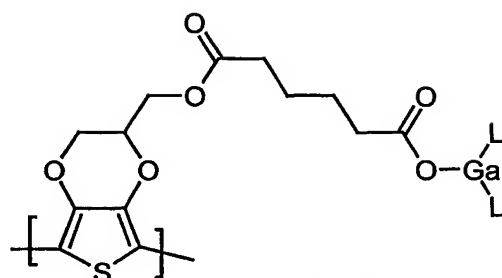


B-I-5

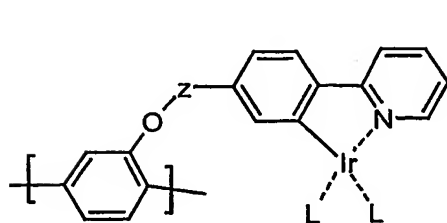
5



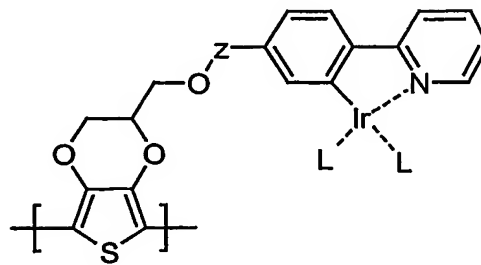
B-II-1



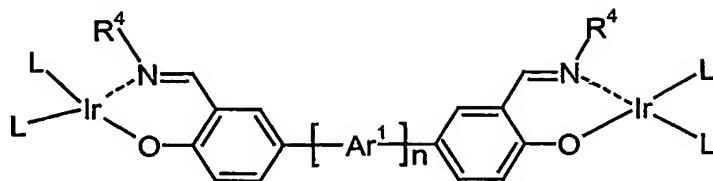
B-II-2



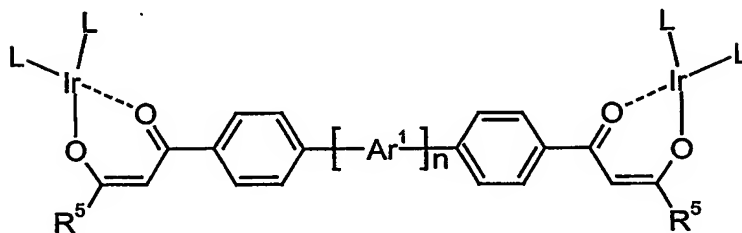
B-II-3



B-II-4



C-1

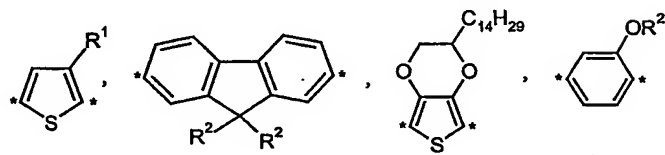


C-2

wobei

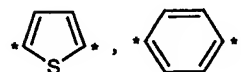
5

Ar¹ für



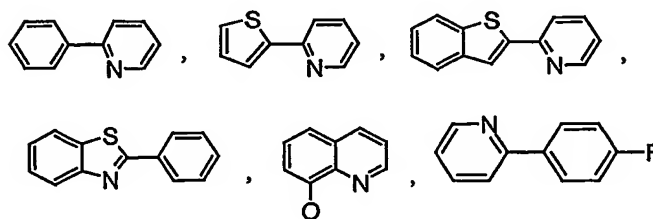
steht,

Ar² für



steht,

L für



10

steht,

R¹ für Dodecyl,

$R^2$  für n-Octyl und 2-Ethylhexyl,

$R^3$  für Methyl und Ethyl,

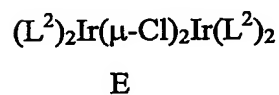
$R^4$  für Methyl und n-Hexyl,

$R^5$  für Methyl und Phenyl stehen,

Z für eine  $CH_2$  oder  $C=O$  Gruppe steht und

n wenigstens eine der in den Ansprüchen 3 bis 5 genannte Bedeutung hat.

7. Verfahren zur Herstellung phosphoreszierender konjugierter Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass unkomplexierte Ligandpolymere mit Iridium-Precursorkomplexen der allgemeinen Formel E,

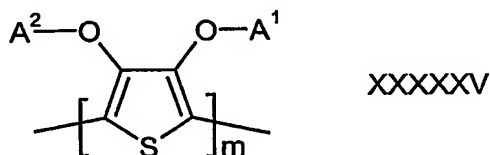


wobei  $L^2$  die in Anspruch 3 genannte Bedeutung hat,

komplexiert werden.

8. Verwendung der phosphoreszierenden konjugierten Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Emmitter in lichtemittierenden Bauteilen.

9. Elektrolumineszierende Anordnung, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens ein phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
- 5 10. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine lochinjizierende Schicht enthält.
11. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die lochinjizierende Schicht aus einem neutralen oder kationischen Polythiophen der allgemeinen Formel XXXXXV besteht,



in der

- 15 A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkyl, CH<sub>2</sub>OH oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl stehen oder zusammen gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> Alkylen oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen bedeuten, und m für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000 steht.
- 20 12. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Anordnung gekapselt ist.
- 25 13. Herstellung der elektrolumineszierenden Elemente in den elektrolumineszierenden Anordnungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphoreszierenden konjugierten Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 aus Lösung aufgebracht werden.

**Phosphoreszierende konjugierte Polymere und deren Anwendung in elektro-  
lumineszierenden Anordnungen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft phosphoreszierende konjugierte Polymere, die die Eigenschaft der Elektrophosphoreszenz zeigen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**